Beiträge zur Festkörper- und Strukturchemie von Schwefel- und Selenhalogeniden

Lutz Korte

Diss Düsseldorf
1983

UNIV.
LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535714_0036

Beiträge zur Festkörper- und Strukturchemie von Schwefel- und Selenhalogeniden

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Lutz Korte

aus Mönchengladbach

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. D. Mootz

Korreferent: Prof. Dr. R. Kniep

Tag der mündlichen Prüfung: 04. 07. 1983

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung 5

2. Untersuchungsmethoden und Einkristallzucht 6
   2.1 Differenzthermoanalyse (DTA) 6
   2.2 Röntgenpulveruntersuchungen 7
   2.3 Einkristallzucht, Messung der Gitterkonstanten und Intensitäten 8
   2.4 Röntgenstrukturanalyse 10
   2.5 Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen 14

3. Phasenbeziehungen 16
   3.1 Bekannte Phasendiagramme 16
   3.2 Das Schmelzdiagramm Schwefel - Chlor 20
   3.2.1 Durchführung der Messungen 21
   3.2.2 Ergebnisse 22

4. Kristallstrukturen der Verbindungen A_2X_2 29
   4.1 Präparation, Einkristallzucht und Diffraktometrie 30
   4.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung 31
   4.3 Beschreibung der Strukturen und Diskussion 34
   4.4 Schmelzdiagramme mit Randkomponenten A_2X_2 43

5. Kristallstruktur des SCl_2 47
   5.1 Reinigung, Einkristallzucht und Diffraktometrie 47
   5.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung 48
   5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion 50

6. Kristallstrukturen von Verbindungen AX_4 56
   6.1 Kristallstruktur des stabilen $SeCl_4$ 56
   6.1.1 Präparation, Einkristallzucht und Diffraktometrie 57
   6.1.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung 60
   6.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion 61
   6.2 Zur Struktur des SCl_4 68

6.3 Zur Struktur des SF_4 70
6.3.1 Reinigung der Substanz, Kristallzucht und Diffraktometrie 70
6.3.2 Strukturbestimmung und Diskussion 73

7. Kristallstruktur des SOF_2 75
7.1 Einkristallzucht und Diffraktometrie 75
7.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung 77
7.3 Strukturbeschreibung und Diskussion 77

8. Vergleichende Betrachtungen und Ausblick 82

9. Zusammenfassung 85

10. Literaturverzeichnis 87

11. Liste der benutzten Rechenprogramme 98

12. Anhang 99
12.1 Kristallstruktur des SiF_4 (eine Neubestimmung) 99
12.2 Berechnete Pulverdiagramme 101
12.3 Heißluft - DTA 103
12.4 Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden 104

1. EINLEITUNG

Beschränkt man eine stoffsystematische Betrachtung auf rein binäre Verbindungen, die wechselseitig zwischen den Elementen jeweils zweier Hauptgruppen des PSE existieren, so findet man naturgemäß ein Gebiet vor, das bereits mit den verschiedensten Methoden untersucht und besonders in präparativer Hinsicht weitreichend bekannt ist. Dies gilt auch für die Halogenide der Chalkogene, die basierend auf der Fähigkeit zur Kettenverknüpfung und zur Ausbildung mehrerer stabiler Oxidationsstufen eine Vielzahl von Verbindungen bilden und in dieser Gesamtheit in den einschlägigen Lehrbüchern und Monographien beschrieben werden.

Bei einer weiteren Einengung auf festkörper- und strukturchemische Aspekte trifft der genannte Gesichtspunkt vor allem noch für die hochschmelzenden Tellurhalogenide zu, die auf Grund der bereits metallischeren Eigenschaften des Tellurs innerhalb dieser Gruppe eine gewisse Eigenständigkeit besitzen. Bei den Selen- und Schwefelhalogeniden war bis auf einige Ausnahmen unklar, ob und in welcher Form die bekannten Verbindungen im festen Zustand auftreten. Als Beispiel sei nur das kommerziell verwendete Schwefeldichlorid genannt, dessen Natur als Feststoff relativ lange Zeit als umstritten galt. Als Ursache für die Lückenhaftigkeit des strukturellen Kenntnisstandes muß in erster Linie der apparative Aufwand entsprechender Untersuchungen angenommen werden, den die meist niedrigen Schmelzpunkte der hydrolyseempfindlichen Substanzen erfordern. Dieses Kriterium trifft weiterhin im besonderen Maße für die Chalkogenfluoride und Sauerstoffhalogenide zu.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden demgemäß die Chloride und Bromide des Schwefels und Selens mit den bislang noch ausstehenden Kristallstrukturen. Nach einem allgemeinen Überblick und dem Bericht über eine neubestimmte Form des Schmelzdiagramms Schwefel-Chlor wird im folgenden über die Kristallstrukturen der stabilen Phasen einiger Verbindungen A_2X_2 (A = S, Se; X = Cl, Br), des SCl_2, SCl_4 und $SeCl_4$ berichtet. Dieser Komplex wird durch die Strukturbeschreibung des SOF_2, eine Neubestimmung des SiF_4 und den Bericht über eine fehlgeordnete Phase des SF_4 erweitert.

UNIV. LEIDEN EXEL

2. Untersuchungsmethoden und Einkristallzucht

Die vorliegenden Ergebnisse basieren hauptsächlich auf thermoanalytischen Untersuchungen zur Festlegung von Phasendiagrammen und auf Röntgenbeugungsmessungen an Pulvern oder Einkristallen zur Charakterisierung der jeweils gegebenen Phasen und Festkörperstrukturen. Grundlegende Verfahrensweisen werden hier zusammenstellend beschrieben und später durch die im Einzelfall geltenden Besonderheiten ergänzt.

2.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Phasenumwandlungen, die unter Energieumsatz ablaufen, lassen sich erfassen, indem Proben einem linearen Aufheiz- oder Abkühlvorgang ausgesetzt werden und die Probentemperatur mit Hilfe von Thermofühlern sowohl direkt als auch im Vergleich gegen eine thermisch inerte Vergleichsprobe als Signal registriert wird [1]. Dazu wurden je nach Temperaturbereich und Probengefäß vier verschiedene Versuchsanordnungen eingesetzt, die zum Teil bereits an anderer Stelle beschrieben sind:

- Für Messungen oberhalb von Raumtemperatur wurde eine DTA-Apparatur mit konstanter Heizleistung nach [2] verwendet.
- Der gleiche Meßbereich konnte unter visueller Kontrolle mit einer Heißluft-DTA abgedeckt werden, die im Anhang (Abschnitt 12.3) beschrieben wird.
- Tieftemperaturuntersuchungen an Ampullen mit innenliegender Temperaturmessung erfolgten im Bereich von -190°C bis 150°C in einer Anordnung, die mit flüssigem Stickstoff als Kühlmedium arbeitet [3,4].
- Bei Systemen mit einer gasförmigen Komponente waren druckfestere Behälter nötig. Hier gelangte eine ähnliche Tieftemperatur-Apparatur mit einem modifizierten Meßkopf zum Einsatz [4], bei der die Temperaturmessung außenliegend auf der der Wärmequelle abgewandten Probenseite geschieht.

Zur Temperaturmessung dienten Ni/NiCr- und Fe/Konstantan-Thermoelemente.

Die reinen Komponenten und Substanzgemische von geeigneter Zusammensetzung wurden in Duran-Ampullen eingewogen, am Hochvakuum durch Zuschmelzen eingeschlossen, homogenisiert und durch rasches Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt. Proben, die extrem zur Ausbildung von unterkühlten Schmelzen neigten, wurden unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Ultraschall abgekühlt. Die Probenbehälter mit einem Volumen von 1 bis 1.5 ml bestanden aus Duranglas und verfügten über eine innenliegende Glaskapillare zur Aufnahme des Thermoelementes. Die druckfesteren Ampullen waren starkwandige Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von ca. 4 mm. Hier wurde ein wärmeleitender Kontakt zum Thermoelement durch ein außen anliegendes Silberblech gewährleistet. Schamottemehl, Kupferpulver oder Schwefel wurden je nach Meßbereich als inerte Referenz verwendet. Zur Auswertung gelangten in der Regel nur Ergebnisse aus Messungen in Aufheizphase, da Abkühlexperimente häufig durch Unterkühlungserscheinungen verfälscht wurden. Die Heizraten betrugen dabei 1 bis 3°C pro Minute.

2.2 Röntgenpulveruntersuchungen

Sowohl die reinen Komponenten als auch Mischungen aus ausgewählten Bereichen der Phasendiagramme wurden mit Röntgenpulvermethoden untersucht. Diese lassen in der Regel eine eindeutige Unterscheidung der jeweils vorliegenden und möglichen Festkörperphasen zu und liefern Aussagen über Isotypiebeziehungen zu bereits bekannten Kristallstrukturen und über geeignete Zuchtbedingungen für neue einkristalline Phasen. Eine zusätzliche Zuordnungshilfe stellen Pulverdiagramme dar, die aus bekannten Strukturparametern auf rechnerischem Wege (siehe Kapitel 11.) ermittelt werden. Hochschmelzende Proben wurden in gemörserter Form in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen und in einer Guinier-Kamera untersucht. Tiefschmelzende Substanzen wurden mit Hilfe der Simon-Guinier-Technik [5] auf einer entsprechenden Kamera

(beide Fa. Enraf Nonius) analysiert, bei der die zunächst flüssigen, ebenfalls in Kapillaren eingeschlossenen Verbindungen während der Röntgenaufnahme einem Temperaturprogramm unterworfen werden können. Um eine Korrelation zu den DTA-Messungen zu schaffen, hatten diese Programme in der Regel folgende Struktur: Nach dem Abschrecken der Proben auf -170°C erfolgte ein langsames Aufheizen bis auf Temperaturen über den jeweiligen Schmelzpunkt, gefolgt von einem langsamen Abkühlen und einer Wiederholung des zweiten Schrittes. Dabei wurde die Temperatur mit Raten von 2.5 bis 20°C pro Stunde verändert.

Die experimentell oder rechnerisch ermittelten Pulverdiagramme werden im Text als Liniendiagramme mit relativen Intensitäten als Funktion des Beugungswinkels θ wiedergegeben. Letzterer gilt jeweils für CuKα-Strahlung.

2.3 Einkristallzucht, Messung der Gitterkonstanten und Intensitäten

Mit Ausnahme des α-$SeCl_4$, dessen Zuchtbedingungen gesondert geschildert werden, sind alle übrigen hier strukturuntersuchten Verbindungen niedrig schmelzende Substanzen. Die zur Strukturanalyse erforderliche Zucht von einkristallinem Material erfolgte daher auf einem automatischen Vierkreis-Röntgendiffraktometer $P2_1$ mit einer modifizierten [6] Tieftemperatureinrichtung LT-1 (beide Firma Syntex). Dazu wurden die flüssigen Proben in Lindemann-Glaskapillaren von 0.2 bis 0.3 mm Innendurchmesser eingeschlossen, mit einem xyz-Goniometerkopf auf dem Diffraktometer montiert und koaxial mit einem zylindrischen Kaltgasstrom (N_2) angeblasen, dessen Temperatur regelbar war.

Polykristallines Ausgangsmaterial ließ sich bei dieser Verbindungsklasse, die bei den gegebenen relativ kleinen Probenvolumina eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von unterkühlten Schmelzen zeigte, durch Abschrecken (nötigenfalls mit flüssigem Stickstoff) erhalten. Zur Zucht von

geeigneten Einkristallen wurde ein ausgewählter Satz von Methoden verwendet, die prinzipiell miniaturisierte Formen des Zonenschmelzens oder des Bridgman-Verfahrens darstellen:

- An die Glaskapillare, deren Temperatur sich unterhalb des Substanzschmelzpunktes befindet, wird eine Heizdrahtschlinge angelegt und so weit aufgeheizt, bis der Feststoff zu schmelzen beginnt. Ist die Differenz zwischen Kaltgastemperatur und Schmelzpunkt relativ hoch, so resultiert nur eine relativ kleine Schmelzzone. Hält man diesen Unterschied jedoch klein, so wird der Gasstrom genügend erwärmt, um die Substanz auf der der Düse abgewandten Seite der Heizdrahtschlinge vollständig aufschmelzen zu lassen, womit die Bedingungen des Bridgman-Verfahrens annähernd erfüllt sind. Die Heizdrahtschlinge kann nun mit einem Getriebemotor in abgestuften Geschwindigkeiten am Röhrchen entlang bewegt werden. Dabei wachsen bei günstiger Wahl aller Randbedingungen ausgehend von nicht aufgeschmolzenen Keimen Einkristalle, die häufig das Volumen der Kapillare vollständig ausfüllen. Einige Substanzen zeigten einen nadelförmigen Kristallhabitus, wobei die Hauptwachstumsrichtung meistens durch die Dimensionen der Glaskapillare vorgegeben wurde. Die daraus resultierenden Probleme bei der Keimauslese ließen sich durch Verwendung dünner Röhrchen und durch ein extrem langsames Absenken der Schmelzzone mit Geschwindigkeiten von 0.05 bis 0.1 mm/h bewältigen. Als ebenso vorteilhaft erwies sich die Zucht bei Temperaturen, die nur geringfügig unter dem Substanzschmelzpunkt lagen.
- Das Aufschmelzen einer schmalen Zone innerhalb der Kapillaren gelingt bei einer nicht allzu hohen Differenz zwischen der Temperatur des Kaltgasstromes und dem jeweiligen Schmelzpunkt auch mit Hilfe von fokussiertem Licht einer Halogenlampe [7]. Hierbei wird der fokussierende Parabolspiegel und mit ihm der Brennfleck in ähnlicher Weise wie oben über das Röhrchen bewegt.
- Eine wieder dem Bridgman-Verfahren vergleichbare Zucht gelingt besonders bei sehr niedrigen Temperaturen mit einer Methode [6,8], bei der heizbare Lochblenden den Kaltgas-

strom ab einer definierten Höhe abschneiden und die Probe unterhalb aufschmelzen lassen. Diese Blenden werden über eine Gewindekopplung mit dem Goniometerkopf durch dessen Rotation mit beliebiger Geschwindigkeit abgesenkt. Liegen Substanzgemische in der Schmelze vor, so ist die stofftrennende Wirkung mit den erreichbaren Temperaturdifferenzen bei diesem Vorgehen optimal.
Die Qualität des gewonnen Kristallmaterials ließ sich optisch im polarisierten Licht und röntgenographisch durch Rotationsaufnahmen auf Polaroid-Filmen begutachten.

Die zur Vermessung geeigneten Einkristalle wurden zunächst weiter abgekühlt und bei der Meßtemperatur die Gitterkonstanten in der bei den Strukturbeschreibungen angegebenen Genauigkeit nach Zentrierung von 15 ausgewählten, hochindizierten Reflexen aus deren Winkelpositionen nach den Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Lauegruppe ergab sich jeweils aus photographischen Oszillationsaufnahmen um die kristallographischen Achsen.

Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer erfolgte mit monochromatisierter MoKα-Strahlung im ω-Scan-Verfahren mit intensitätsabhängiger Scan-Geschwindigkeit. Der Meßbereich reichte bei der verwendeten Strahlung bis maximal 70° in 2θ, womit trotz der im allgemeinen recht unterschiedlichen Kristalldimensionen auf eine Volumenkorrektur verzichtet werden konnte. Aus einer Durchsicht der gewonnenen einzelnen Datensätze ließen sich die gültigen Auslöschungsgesetze und damit die möglichen Raumgruppen ermitteln.

2.4 RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Die zur Strukturanalyse erforderlichen Rechenschritte wurden auf einem institutseigenen 32K-Rechner (Firma Data General) und einer Großrechenanlage (Telefunken TR 445) des Universitätsrechenzentrums ausgeführt. Dies geschah mit unterschiedlicher Priorität in den Programmsystemen EXTL, SHELXTL und SHELX (siehe Teil II.).

Bei der Datenreduktion wurde in der Regel lediglich die Lorentz- und Polarisationskorrektur angewandt. Im Falle des α-$SeCl_4$ erfolgte zusätzlich eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von 15 Reflexen. Diese waren in Bezug auf den Beugungswinkel θ gleichmäßig gestaffelt und wurden durch Drehung um die Flächennormale der reflektierenden Netzebene im sogenannten ψ-scan jeweils 36fach vermessen. Die Nettointensitäten und deren Standardabweichungen werden aus der gemessenen integralen Gesamtintensität unter Berücksichtigung der einzelnen Meßgeschwindigkeiten und von zwei punktuellen Untergrundmessungen jeweils beidseitig vom eigentlichen Reflexprofil berechnet. In einigen Tieftemperaturdatensätzen wurden die beiden Werte für den Untergrund bei starker Unterscheidung vorher verbessert, indem jeweils der kleinere Meßwert für beide eingesetzt wurde.

Die Auffindung des Strukturmodells - also die Lösung des sogenannten Phasenproblems - gelang auf unterschiedlichen Wegen. Dazu wurden in erster Linie die in den Programmsystemen zur Verfügung stehenden Verfahren der Direktmethoden (Programme MULTAN und SOLV) und der Patterson-Funktionsberechnung (Schweratommethode) eingesetzt. In besonderen Einzelfällen führten auch Trial and Error-Verfahren und bereits bekannte Isotypiebeziehungen zu geeigneten Startphasensätzen. Unvollständige Strukturmodelle ließen sich durch Elektronendichteberechnungen aus Fuorier-Synthesen näherungsweise überprüfen und iterativ weiter ergänzen.

Der mathematische Zusammenhang der Größen, die das jeweilige Strukturmodell beschreiben, sei im folgenden etwas ausführlicher behandelt. Die Verfeinerung der Atomparameter, d.h der relativen Lagekoordinaten x,y,z und der thermischen Koeffizienten B_{ij} aller symmetrieunabhängigen Atome, erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, wobei durch Variation dieser Größen in kleinen Schritten der folgende Ausdruck minimiert wurde:

$$M = \sum_{hkl} w(hkl) \left\{ |F_o(hkl)| - \frac{1}{k} |F_c(hkl)| \right\}^2 \qquad (1)$$

Hierin sind w und k Faktoren zur Bewichtung und Skalierung. Die Quadrate der beobachteten Strukturamplituden $|F_o|$ sind proportional zu den gemessenen Intensitäten der mit h,k,l indizierten Reflexe:

$$|F_o(hkl)|^2 \, k^2 = I(hkl) \qquad (2)$$

In die Verfeinerung einbezogen wurden nur solche Reflexe, die nach dem Kriterium $|F_o| > 3.92 \, \sigma(F_o)$ als beobachtet einzustufen waren.
Die berechneten Strukturfaktoren F_c ermitteln sich als komplexe Größen aus den Streubeiträgen aller n Atome:

$$F_c(hkl) = \sum_{n}^{N} f_n(hkl) \exp\{2\pi i \, (hx_n + ky_n + lz_n)\} \qquad (3)$$

Das atomare Streuvermögen $f_n(hkl)$ wird formelmäßig durch die artspezifischen Atomformfaktoren f_o und einen Korrekturterm für isotrope bzw. anisotrope thermische Bewegung erfaßt:

$$f = f_o \exp\{-B \, (\sin^2\theta) / \lambda\} \qquad \text{(isotrop)} \qquad (4)$$

Bei anisotroper Beschreibung galt der Exponentialterm:

$$\exp\{-\tfrac{1}{4} \, (B_{11}h^2a^{*2} + \cdots + 2B_{23}klb^*c^*)\} \qquad (5)$$

Als Atomformfaktoren wurden stets die für neutrale Atome gültigen eingesetzt und unverändert aus den in den Programmsystemen implementierten Wertetabellen übernommen.
Neben den Strukturparametern wurde grundsätzlich auch der Skalierungsfaktor k mit verfeinert. Zum Ausgleich systematischer Meßfehler wurden die Reflexe nach folgendem Schema bewichtet:

$$\frac{1}{w}(hkl) = \sigma^2 F_o(hkl) + \{g \, F_o(hkl)\}^2 \qquad (6)$$

Der Wert des Faktors g wurde zum Teil empirisch nach einer

statistischen Analyse der Datensätze eingesetzt, in einigen Fällen jedoch ebenfalls in das Verfeinerungsverfahren einbezogen. Ebenso konnte eine Größe p zur Variation freigegeben werden, um nach

$$F_c^*(hkl) = F_c(hkl) / \left[1.0 + 0.002\, p\, F_c^2(hkl) / (\sin 2\theta) \right]^{\frac{1}{4}} \qquad (7)$$

eine isotrope Korrektur von Extinktionseffekten zu ermöglichen.

Die Vollständigkeit des gewonnen Strukturmodells konnte in der Regel durch die Berechnung von Differenz-Fuorier-Synthesen überprüft werden. Die Güte der erhaltenen Parameter drückt sich in den jeweils angegebenen Standardabweichungen aus. Als zusammenfassend beschreibende Größen werden dazu auch sogenannte R-Werte in der folgenden Form angegeben:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| \left(k\,|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) \right|}{\sum_{hkl} k\,|F_o(hkl)|} \qquad (8)$$

oder bewichtet

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w(hkl) \left| \left(k\,|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) \right|^2}{\sum_{hkl} w(hkl)\, k^2\, |F_o(hkl)|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (9)$$

Zu den im folgenden beschriebenen Einkristallstrukturen werden im Anhang (siehe Kapitel 12.4) die beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturamplituden der jeweils vermessenen, symmetrieunabhängigen Reflexe aufgelistet.

2.5 Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den strukturanalytischen Teilen alle zahlenmäßigen Informationen in gleichartigen Tabellen dargestellt. Zur Vermeidung ständiger Wiederholungen werden an dieser Stelle einige der dort verwendeten Größen zusammenfassend erläutert:

- Die Tabellen der kristallographischen Daten, Datensammlung und Strukturanalyse beinhalten die Angaben zur Gittermetrik und einigen daraus abgeleiteten Größen sowie zu den Einkristallvermessungen und zum Strukturergebnis.
  Im einzelnen:

Raumgruppe	in konventioneller Aufstellung nach [9]
a,b,c,α,β,γ	Gitterkonstanten in pm und Grad, gültig bei T_m
V	Volumen der Elementarzelle in $10^6 pm^3$
d_{exp}, d_x	Dichte in mg/mm^3 basierend auf experimentellen bzw. röntgenographischen Daten
Z ( )	Anzahl der angegebenen Formeleinheiten pro Elementarzelle
μ	linearer Absorptionskoeffizient in mm^{-1} für MoKα-Strahlung
T_m	bei der Datensammlung gültige Meßtemperatur in ^oC
$2\theta_{max}$	maximaler Meßbereich in Grad bei MoKα-Strahlung
N	Anzahl der Einzelmessungen
$\bar{N}$	Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe nach Mittelung von N
$\bar{N}_o$	Anzahl der von $\bar{N}$ als beobachtet eingestuften Reflexe
R, R_w	R-Werte nach den Gleichungen (8) und (9) unter Einbezug nur der beobachteten Reflexe
R', R_w'	wie R und R_w jedoch mit allen Reflexen
g	Faktor im Bewichtungsschema nach Gleichung (6)
p	Faktor zur Extinktionskorrektur nach Gl. (7)

- In den Tabellen der Strukturparameter stellen die x,y,z-Werte relative Lagekoordinaten dar. Die thermischen Koeffizienten B_{ij}, die in $10^4 pm^2$ angegeben sind, beziehen

sich auf Gleichung (5) und wurden nötigenfalls gemäß dieser Definition umgerechnet. Die isotropen B_{equ}-Werte wurden nachträglich errechnet; es gilt:

$$B_{equ} = \frac{1}{3} (B_{11}a^{*2}a^2 + \cdots + B_{23}b^*c^*bc \cos\alpha) \qquad (10)$$

Ebenso wie bei den in Tabellen und Abbildungen angegebenen Abständen und Winkeln beziehen sich die in Klammern aufgeführten Standardabweichungen auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

- Werden in den Abbildungen von Molekülen Ellipsoide zur Atomdarstellung eingesetzt, so entspricht ihre Größe, sofern nicht anders angegeben, einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bei den Kalottenmodellen werden die Kugelradien durch die van der Waals-Radien der jeweiligen Atomsorte definiert. Die Schwärzung wurde willkürlich nach Kontrastkriterien gewählt und zum Teil mit einer zusätzlichen Schattenwirkung versehen.

3. Phasenbeziehungen

Die zwischen den benachbarten Hauptgruppen VI und VII des PSE auftretenden Verbindungen lassen sich mit zwei allgemeinen Formeln beschreiben. Zum einen existieren die sogenannten Subhalogenide A_nX_2 (n = 2-8), deren Erscheinungsform hauptsächlich auf der Fähigkeit der Chalkogene zur Kettenbildung beruht, andererseits ist die Verbindungsklasse AX_m (m = 2, 4, (5), 6) anzusprechen, in der die möglichen höheren Oxidationsstufen realisiert werden. Naturgemäß sind nicht bei jedem Element der 6. Hauptgruppe alle Variationen gegeben, sondern es kommt zu den üblichen Einschränkungen und Schwerpunkten, in denen sich zum Beispiel der gruppentypische Übergang vom reinen Nichtmetall Sauerstoff mit der Fähigkeit zu maximal drei kovalenten Bindungen bis zum metallischeren Tellur mit entsprechend hohen Koordiantionszahlen widerspiegelt. Dabei sind, wenn auch unter zum Teil recht drastischen Bedingungen, eine Vielzahl von Verbindungen dieser beiden Klassen bekannt. Der Index m = 5 ist zu relativieren, da die Existenz der Substanzen AF_5 oder eigentlich A_2F_{10} (A = S, Te) zumindest für das Tellur in Frage gestellt ist, indem es sich hier offensichtlich um ein sauerstoffverbrücktes Derivat $F_5Te\text{-}O\text{-}TeF_5$ handelt [10].

3.1 Bekannte Phasendiagramme

Eine Voraussetzung zur Charakterisierung einer Verbindung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist deren Existenz im festen Zustand. Den bisherigen Kenntnisstand zu den stabilen Festkörperphasen in den binären Phasendiagrammen Chalkogen-Halogen faßt die Abbildung 3.1 schematisiert zusammen.

Dabei sind zunächst die Systeme Chalkogen-Fluor und Sauerstoff-Halogen ausgeklammert, die sich bisher infolge zum Teil extrem niedrig schmelzender und/oder aggressiver Randkomponenten und Verbindungen nicht zuletzt aus apparativen Gründen gleichartigen Untersuchungen entzogen haben.

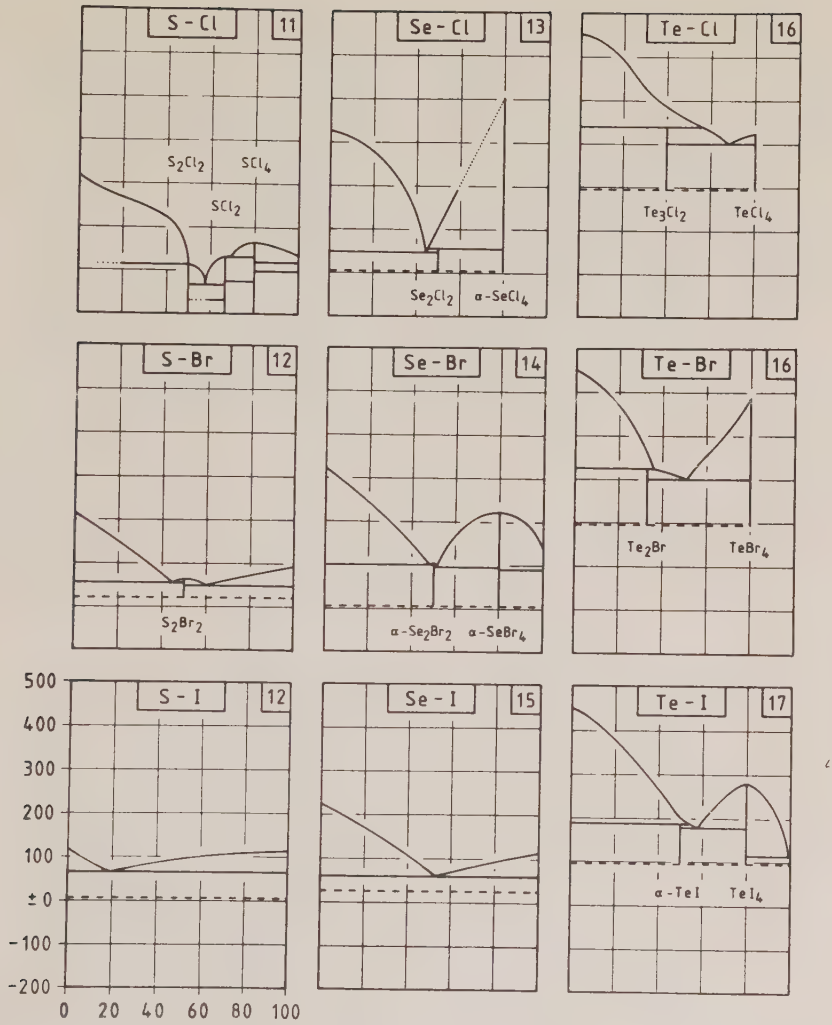


Abb. 3.1 : Bekannte Schmelzdiagramme der Systeme A - X
(A = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I)
Die Literaturangaben befinden sich jeweils oben rechts. Die Einteilung bezüglich der Temperatur (°C) und der Konzentration (Atom% Halogen) ist einmal exemplarisch angegeben und für alle Diagramme gleich. Gestrichelte Linien begrenzen den jeweils untersuchten Temperaturbereich zu niedrigen Werten. Das System S - Cl zeigt in dieser der Literatur entnommenen Form Inkonsistenzen.

In den Phasendiagrammen mit Fluor als Randkomponente sind mit A = S, Se, Te zumindest die bekannten Verbindungen A_2F_2, AF_2, AF_4 und die bemerkenswert stabilen und inerten Derivate AF_6 zu erwarten. Die Systeme O-X fallen noch aus einem anderen Grund aus dem hier darzustellenden Rahmen. Auf Grund der umgekehrten Elektronegativitätsunterschiede für X = Cl, Br, I muß sich die Betrachtungsrichtung ändern, und als Verbindungen sind die Säureanhydride der bekannten Halogensauerstoffsäuren zu berücksichtigen.

Ferner sei erwähnt, daß bei der in Abbildung 3.1 gewählten Form der Darstellung eine Reihe von ebenfalls bekannten metastabilen Verbindungen und Modifikationen unberücksichtigt bleiben.

Te - X

Das Teilgebiet der Diagramme Te-X wird gekennzeichnet durch den bereits deutlich metallischeren Charakter des Tellurs, die dadurch relativ hoch schmelzenden Verbindungen und die Besonderheit der Subhalogenide. In einer Übersicht [18], die auch metastabile und ternäre Verbindungen sowie andere Untersuchungsmethoden berücksichtigt, wurde dieser Bereich bereits beschrieben. Die Tetrahalogenide TeX_4 werden aus isolierten tetrameren Einheiten $[TeX_4]_4$ gebildet, die im Falle von X = Cl, Br cubananalog aufgebaut sind und in denen jedes Telluratom verzerrt oktaedrisch von Halogenatomen umgeben ist [19,20]. In dieser Anordnung wird ein partiell ionischer Charakter diskutiert, der sich mit der Grenzformel $[(TeCl_3^+)Cl^-]_4$ beschreiben läßt. (siehe auch Abschnitt 6.1) Im TeI_4 liegt eine modifizierte Verknüpfung dieser TeI_6-Oktaeder vor [21]. Die Subhalogenide Te_3Cl_2 und Te_2Br bilden eindimensional unendliche Bauzusammenhänge. Das α-TeI setzt sich aus eigenständigen Te_4-Ringen mit terminal gebundenen Iodatomen zusammen [22]. In der metastabilen Modifikation dieser Verbindung wird wieder eine kettenförmige Verknüpfung der Telluratome erreicht.

Se - X

In den beiden Systemen mit X = Cl, Br finden sich ebenfalls Tetrahalogenide, die in allen zum Teil auch metastabilen Phasen α-$SeBr_4$, β-$SeBr_4$ und β-$SeCl_4$ [13,14] aus cubananalogen Tetrameren der Form $[SeX_4]_4$ aufgebaut sind (siehe auch Abschnitt 6.1). Zusätzlich treten die sogenannten Monohalogenide Se_2X_2 auf, die im gasförmigen und flüssigen Zustand eine dem H_2O_2 vergleichbare unverzweigte Struktur besitzen. Das Vorliegen dieser Molekülgeometrie auch im festen Zustand war bisher lediglich im Falle einer metastabilen Phase des Se_2Br_2 bestätigt worden [23].
Die Dihalogenide SeX_2, die im Gaszustand mit Sicherheit nachgewiesen sind und zum Beispiel als Zersetzungsprodukte der Tetrahalogenide in Frage kommen, existieren im festen Zustand nicht. Gleiches gilt auch für alle diskutierten Seleniodide; das Phasendiagramm Se-I ist einfach eutektisch und wurde bereits überprüft [24].

S - X

Schwefel und Selen zeigen allgemein ein recht ähnliches Verhalten. Die entsprechenden Phasendiagramme sollten daher bis auf eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen eine vergleichbare Form zeigen. Dies trifft jedoch lediglich bei den einfach eutektischen Systemen mit Iod zu. Allerdings scheinen Verbindungen wie S_nI_2 und SI_2 darstellbar zu sein und werden als bei tiefen Temperaturen beständig beschrieben [25-27]. Eine entsprechende Überprüfung des Schmelzdiagramms, bei der die DTA-Untersuchungen auch zu tieferen Temperaturbereichen ausgedehnt und durch Röntgenpulvermethoden bei Raumtemperatur ergänzt wurden, ergaben keinerlei Hinweise auf entsprechende Phasen, sondern bestätigte das in Abbildung 3.1 gegebene Bild. Die Bestimmung des Systems S-Br im ternären Zusammenhang S-Br-I [12] zeigt lediglich eine als S_2Br_2 anzusprechende Phase. Eine dem $SeBr_4$ vergleichbare Verbindung, die ebenfalls partiellen ionischen Charakter haben sollte, existiert im festen Zustand nicht.

Da jedoch Salze des SBr_3^+-Ions mit komplexen Anionen wie AsF_6^-, SbF_6^-, $AlBr_4^-$ und $AlCl_4^-$ bekannt sind [28,29] und in diesem System außerdem mit dem Auftreten von S_nBr_2-Spezies [30] zu rechnen ist, wurde auch hier eine Überprüfung vorgenommen. Danach werden die Existenz des S_2Br_2 und der Linienverlauf im bromreichen Teildiagramm bestätigt. Zur schwefelreichen Seite treten thermische Effekte auf, die das Vorliegen der Verbindungen S_4Br_2 und S_8Br_2 andeuten, aber möglicherweise auf Ungleichgewichten beruhen. Da eine Bestätigung mit Röntgenpulvermethoden auf Grund der extremen Neigung der Mischungen zur Glasbildung bisher nicht möglich war, wird auf eine Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Auf eine möglicherweise existierende zweite feste Phase des S_2Br_2 wird noch in Kapitel 4.4 eingegangen. Das System S-Cl wird im folgenden Kapitel noch ausführlicher beschrieben. In diesem eher vergleichenden Zusammenhang sei jedoch darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu den übrigen Systemen hier eine Substanz AX_2 auch im festen Zustand vorkommen soll. Sowohl von diesem SCl_2 als auch von den Verbindungen S_2Cl_2 und SCl_4 war zu Beginn dieser Arbeit noch keine Kristallstruktur bekannt.

3.2 Das Schmelzdiagramm Schwefel - Chlor

Das rein binäre Phasendiagramm zwischen Schwefel und Chlor wurde unter Einsatz der gängigen physikalischen Methoden bereits in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht, wobei einige nur gezielte Konzentrationsauschnitte abdeckten. Geeignete Literaturübersichten sind in [11,31,32] referiert. Die Ursache für die relative Häufigkeit der Bearbeitung, deren zeitlicher Schwerpunkt zu Anfang dieses Jahrhunderts liegt und die vorrangig dem Nachweis der existierenden Schwefelchloride dienen sollten, lag nicht zuletzt in der Widersprüchlichkeit der Ergebnisse. Erst eine neuere Untersuchung [11] der Gleichgewichte zwischen Feststoff und Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit und Dampf stellt das System

zusammenhängend dar (siehe auch Abb. 3.1). Unter Verzicht auf eine Kontrolle durch Röntgenpulvermethoden wird unter anderem gezeigt, daß früher diskutierte Verbindungen wie S_3Cl_4 und SCl_6 nicht zum Schmelzdiagramm gehören.

Da es jedoch bei eigenen Versuchen zur Einkristallzucht und bei SG-Untersuchungen an den hier untersuchten Verbindungen S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4 zu Inkonsistenzen hinsichtlich der beobachteten Phasengleichgewichte kam, schien es auch in diesem Fall angebracht, eine Neubestimmung des Schmelzdiagramms vorzunehmen. Obwohl auch hierbei von Interesse hätte sein können, inwieweit die präparativ zugänglichen kettenförmigen Chloride des Typs S_nCl_2 (n = 3,...,8) [33] dem binären System als stabile Phasen angehören, lag der Schwerpunkt der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf dem chlorreichen Teilsystem S_2Cl_2 - Cl_2.

3.2.1 Durchführung der Messungen

Zur thermoanalytischen Bestimmung des Systems wurden in druckfesten Ampullen Mischungen geeigneter Zusammensetzungen aus den Randkomponenten erstellt. Dazu wurde Schwefel (doppelt sublimiert) in definierten Mengen vorgelegt, über Sicacide (Fa. Merck) getrocknetes Chlorgas (2.8) nach Evakuieren des Restvolumens im Hochvakuum aufkondensiert und dessen Menge nach Abschmelzen der Ampullen durch Rückwägung bestimmt. Um zu überprüfen, welchen Einfluß die Vorgabe definierter Verbindungen auf die Gleichgewichtseinstellung hat, wurden ebenfalls Proben aus den Ausgangskomponenten S - S_2Cl_2, S_2Cl_2 - SCl_2 und S_2Cl_2 - Cl_2 hergestellt. Die kommerziell erhältlichen Substanzen ließen sich zu diesem Zweck durch fraktionierende Destillation über Füllkörperkollonen reinigen (siehe Kapitel 4.1 und 5.1) und nötigenfalls zur längeren Aufbewahrung bei -30°C stabilisieren. Die Probenzusammensetzungen konnten ebenfalls durch Wägung festgelegt werden. In der Regel befanden sich die Proben, deren Inhalt bei Chlor als Mischungskomponente beim ersten

Auftauen zum Teil stark exotherm reagierten, vor der Messung einige Tage bei Raumtemperatur. Aus den bereits geschilderten Gründen (Kapitel 2.1) erfolgten die DTA-Untersuchungen der nötigenfalls bei 80 - 100 °C homogenisierten Proben nach raschem Abkühlen auf -190 °C in Aufheizphase.

Röntgenpulveruntersuchungen (SG) mit Mischungen bei 45, 50, 55, 60, 66.7, ~70 und ~90 Atom% Chlor ergänzen diese Messungen. Die beiden letzten Proben wurden in ähnlicher Weise wie die DTA-Ampullen durch Vorlage von SCl_2 und Aufkondensieren ungefähr abzuschätzender Mengen Chlor in Lindemann-Kapillaren erstellt.

3.2.2 Ergebnisse

Die Zusammenfassung der beobachteten thermischen Effekte und Pulveraufnahmen ergibt das in Abbildung 3.2 dargestellte Phasendiagramm. Zunächst bleibt festzustellen, daß es auch in diesem Fall nicht gelungen ist, den Bereich zwischen reinem Schwefel und S_2Cl_2 festzulegen, da Mischungen mit zunehmendem Anteil Schwefel beständig unterkühlte Schmelzen ausbilden und trotz unterschiedlicher Behandlungsweisen keine konsistent auswertbaren thermischen Effekte liefern. Es ist daher keine Aussage über die Stabilität der hier zu erwartenden Verbindungen S_nCl_2 mit $n>2$ im festen Zustand möglich. Dennoch liegt die Vermutung nahe, daß gerade diese Moleküle bei gleichzeitigem Auftreten höherer und unterschiedlicher Kettenlängen die Schwierigkeiten der Gleichgewichtseinstellung im Feststoff begründen. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß von bekannten Verbindungen dieser Art selbst nach präparativer Reindarstellung kein Schmelzpunkt bekannt ist. Auch in [11] wurde der entsprechende Teil der Liquiduskurven nur nach Löslichkeitsangaben von Schwefel in S_2Cl_2 rekonstruiert. Die Problematik dieses Vorgehens wird bereits an dem Umstand deutlich, daß der Anteil des gelösten Schwefels von der thermischen Vorbehandlung der Mischungen abhängt [34].

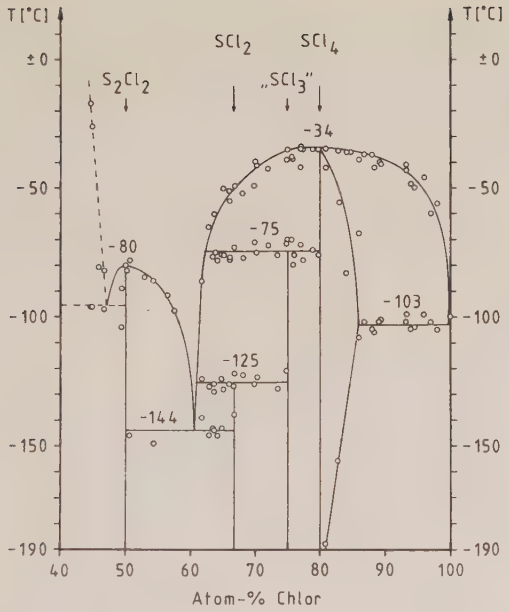


Abb. 3.2 : Ausschnitt aus dem Schmelzdiagramm Schwefel - Chlor basierend auf den eigenen Untersuchungen

Im verbleibenden Teildiagramm wurden thermoanalytisch ähnliche Effekte wie in [11] gefunden, die allerdings auf Grund der zusätzlichen Röntgenpulveruntersuchungen eine zum Teil erheblich veränderte Interpretation erfahren. Wie sich an dem zusammenhängenden Verlauf zeigt, besteht keine Abhängigkeit von der Art der Ausgangskomponenten. Dannach treten im Phasendiagramm die im folgenden beschriebenen Verbindungen auf :

- Das formale Monochlorid, das aus Molekülen S_2Cl_2 gebildet wird (siehe Kapitel 4.3) und als Molekül neben dem Schwefel die wohl thermodynamisch stabilste Verbindung des Systems darstellt, schmilzt kongruent bei -80 °C . Das Eutektikum zur schwefelreichen Seite bei ca. -89 °C muß naturgemäß relativ dicht an der Verbindung liegen. Es kann jedoch aus den oben genannten Gründen nicht eindeutig festgelegt werden.

Die Existenz des festen S_2Cl_2 ließ sich durch SG-Untersuchungen mit Proben von 45,50 und 55 Atom-% Chlor nachweisen. Teiweise wurden zwei Pulverliniensätze beobachtet, die die Interpretation der Existenz einer stabilen und einer metastabilen Modifikation des S_2Cl_2 erlauben. Die stabile Modifikation steht mit der Schmelze der entsprechenden Zusammensetzung im Gleichgewicht. Ihr Pulverdiagramm ist identisch mit dem aus den bekannten Strukturdaten berechenbaren (siehe Kapitel 4.2 und 12.2). Nach langsamem Abkühlen kommt es beim erneuten Aufheizen aus der unterkühlten Schmelze zur Ausbildung der metastabilen Modifikation, die sich bei wechselnden Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes wahrscheinlich in die stabilere Form umwandelt. Das erhaltene in Abbildung 3.3 wiedergegebene Pulverdiagramm läßt sich nicht als lediglich durch Texturerscheinungen verfälschtes Diagramm der stabilen Phase erklären. Möglicherweise handelt es sich bei der metastabilen Form um das isomere Thiothionylchlorid $SSCl_2$, dessen Existenz schon nach ramanspektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen vermutet wird [35]. Allerdings ist nach theoretischen Berechnungen der Isomerisierungsreaktion [36] die asymmetrische Form nur im Falle des SSF_2 die stabilere und sollte bei den entsprechenden Chloriden und Bromiden nicht auftreten. Unter den Bedingungen der DTA-Messungen mit erheblich größeren Probenmengen scheint es nicht zur Ausbildung der metastabilen Phase zu kommen, denn es läßt sich kein Umwandlungseffekt beobachten.

Im Gegensatz zu der relativierenden Beschreibung in [11] gehört das Dichlorid SCl_2 mit Sicherheit dem binären System an. Es schmilzt inkongruent bei -125 °C. Das Eutektikum zwischen S_2Cl_2 und SCl_2 liegt bei -144 °C und dem Verlauf der Liquiduslinie nach bei ca. 60.5 Atom-% Chlor. Diese Festlegung ist allerdings nicht sehr genau, da Proben entsprechender Zusammensetzung im Aufheizvorgang erst in diesem Temperaturbereich rekristallisieren. Die Existenz der früher diskutierten Verbindungen S_3Cl_4 [37] und S_2Cl_3 [32] im festen Zustand scheidet aber damit aus. Eine SG-Aufnahme des reinen SCl_2 bestätigt den Schmelzpunkt und zeigt ebenfalls ein

dimorphes Verhalten dieser Substanz. Nach dem Abschrecken bzw. nach deutlicher Unterkühlung wird zunächst eine metastabile Phase gebildet, deren Pulverdiagramm in Abbildung 3.3 gezeigt ist und die sich beim langsamen Aufheizen bei ca. -150 °C in die stabile und strukturanalysierte Modifikation (siehe Kapitel 5.2 und 12.2) umwandelt. Dieses röntgenographische Verhalten korreliert mit einem exothermen Umsatz bei -145 bis -135 °C im DTA-Experiment.

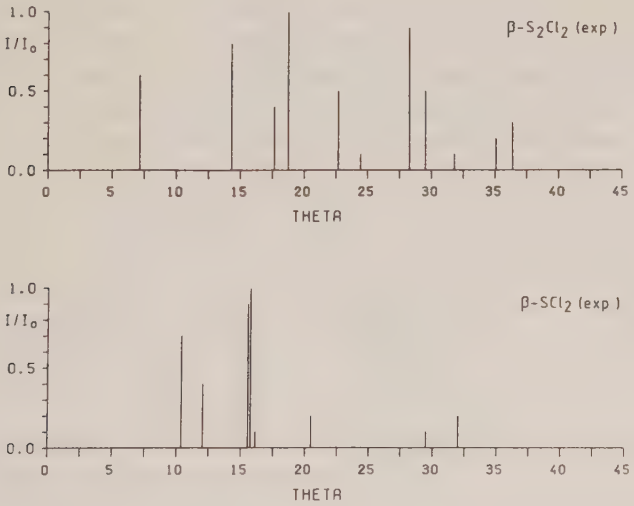


Abb. 3.3 : Pulverdiagramme der metastabilen Phasen von S_2Cl_2 und SCl_2

- Die Peritektikale des stabilen festen SCl_2 läßt sich bis zu einer Zusammensetzung von 75 Atom-% Chlor verfolgen. Gleichzeitig zeigen die endothermen Effekte bei -75 °C bei dieser Konzentration eine maximale Größe. Demzufolge kann diese Linie dem peritektischen Schmelzen einer Verbindung der Zusammensetzung "SCl_3" zugeordnet werden, die in dieser Form bisher unbekannt ist. Da eine Einkristallstrukturanalyse bislang noch aussteht, kann man lediglich vermuten, daß es sich

hierbei um ein Addukt aus SCl_2 und SCl_4 handelt, wobei das SCl_4 molekular mit verzerrt ψ-trigonal-bipyramidaler Struktur anzusetzen wäre. Diese Befunde und ihre Interpretation stehen im Einklang mit einer bereits in früheren Arbeiten gemachten Beobachtung, wonach das SCl_2 (oder was dafür gehalten wurde) über einen größeren Temperaturbereich schmilzt [38]. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit der Zusammensetzung SCl_2 bildet sich nach [32] besonders in "gealterten" Proben bereits oberhalb von -122 °C ein geringer Teil eines amorphen Feststoffes, der erst bei Temperaturen über -80 °C wieder aufzuschmelzen ist und bei dem es sich nicht um freies Chlor bzw. SCl_4 handeln kann. Wie Abbildung 3.4 zeigt, läßt sich dieses Verhalten bei einer Probe von ca. 70 Atom-% Chlor aber röntgenographisch bisher nur indirekt verfolgen.

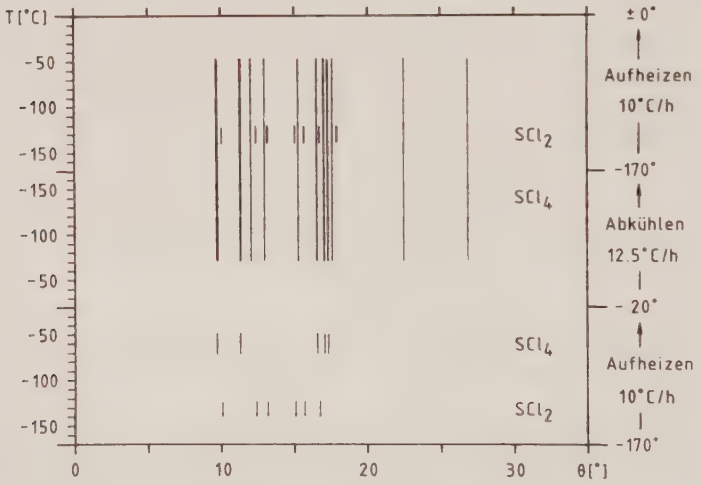


Abb. 3.4 : Simon-Guinier-Aufnahme einer Mischung aus SCl_2 und Chlor, die im binären System (Abb. 3.2) eine Zusammensetzung von ca. 70 Atom-% Chlor hat.

Ist eine abgeschreckte Schmelze Ausgangspunkt, so wird nach dem Aufschmelzen des SCl_2 der entsprechende Existenzbereich

überfahren, ohne daß es in dem kleinen Probenvolumen zur Ausbildung einer kristallinen Phase kommen muß. Wird jedoch beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze heraus das SCl_4 erst einmal gebildet, so bleibt es bis zum erneuten Aufschmelzen stabil.

- Bei 80 Atom-% Chlor wird das Tetrachlorid SCl_4 gebildet, das bei -34 °C kongruent schmilzt. Die Liquiduslinie zeigt einen relativ flachen Verlauf, der aus der raschen Zersetzung der Substanz bei geringfügig höheren Temperaturen resultiert. Gleichzeitig weist die Verbindung eine Phasenbreite zum reinen Chlor hin auf. Die Meßwerte, insbesondere die Ausdehnung der Eutektikalen bei -103 °C deuten an, daß sich dieser Bereich bis maximal zu einer Zusammensetzung des formalen "SCl_6" erstreckt. Für ein solches Verhalten gibt es bereits Hinweise aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an chlorangereicherten SCl_4-Feststoffen [39]. Danach sollen neben den nachzuweisenden Kationen SCl_3^+ Anionen Cl_3^- gebildet werden können, die die Cl^--Ionen des reinen SCl_4 ersetzen. Auswirkungen der Phasenbreite finden sich auch in SG-Messungen an einer Probe mit ca. 90 Atom-% Chlor . Die Pulverlinien des SCl_4 treten neben denen des reinen Chlors [40] stets in relativ diffuser und zum Teil veränderter Form auf. Das Eutektikum zum reinen Chlor liegt bei -103 °C und in dessen unmittelbarer Nähe.

Zusätzliche thermische Effekte, die wie auch in [11] beschrieben im Bereich zwischen 86 und 96 Atom-% Chlor bei 80 °C ohne erkennbaren Trend der Intensitäten zu finden sind, erklären sich als Folge des dynamischen Aufheizvorgangs. Oberhalb dieser Temperatur erfahren beide Begrenzungslinien des Mischphasenbereiches eine gleichsinnige Richtungsänderung. Daraus resultiert beim stetigen Aufheizen ein vergleichsweise erhöhter Stoffumsatz der festen Phase zugunsten der Schmelze.

Die Zuordnung der Pulverlinien des SCl_4 wurde auf Grund einer deutlichen Ähnlichkeit mit denen des noch zu beschreibenden α-$SeCl_4$ (siehe Kapitel 6.1) vorgenommen. Die entsprechenden experimentellen Pulverdiagramme sind in Abbildung 3.5 gegenübergestellt. Mit der wahrscheinlichen Isotypie der

beiden Tetrahalogenide bestätigt sich der bereits vermutete ionische Charakter des SCl_4, das demnach ebenfalls aus Tetrameren der Form $[SCl_4]_4$ aufgebaut wird. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des SCl_4 siehe Kapitel 6.2 .

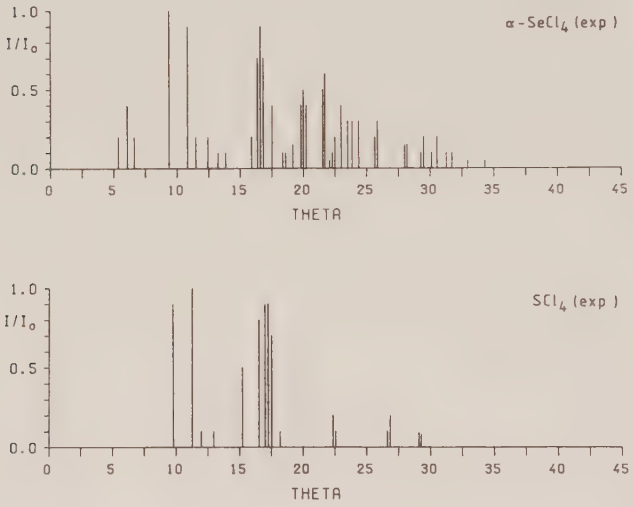


Abb. 3.5 : Experimentell bestimmte Pulverdiagramme von α-$SeCl_4$ und SCl_4

Abschließend bleibt festzuhalten, daß nach den vorliegenden Untersuchungen das Phasendiagramm trotz der verbleibenden Kenntnislücken und Gleichgewichtsprobleme nicht zuletzt auf Grund der Röntgenpulveruntersuchungen und vorliegenden Strukturbestimmungen (siehe folgende Teile) wesentlich fundierter erscheint. Zumindest lassen sich mit den vorliegenden Ergebnissen die meisten Widersprüchlichkeiten für die Feststoffgleichgewichte zwanglos erklären. Dies gilt insbesondere für die ältere Literatur.

4. Kristallstrukturen der Verbindungen A_2X_2

In diesem und den folgenden Teilen werden die neu bestimmten Kristallstrukturen, über die zum Teil bereits an anderer Stelle [41,42] berichtet wurde, zum besseren Vergleich zusammenhängend beschrieben und dabei aufsteigend nach formalen Oxidationsstufen der Chalkogene bzw. nach Formeltypen unterteilt.

Wie bereits gezeigt wurde (siehe Kapitel 3.1), lassen sich im festen Zustand in den binären Systemen Schwefel-Halogen und Selen-Halogen als halogenärmste stabile intermediäre Phasen mit Sicherheit bisher nur die Monohalogenide der Nettoformel AX nachweisen. Diese seit langem bekannten und präparativ leicht zugänglichen Verbindungen besitzen nach spektroskopischen Untersuchungen an Flüssigkeiten und in Lösung ähnlich wie H_2O_2 gewinkelte Moleküle der Form X-A-A-X mit der maximalen Eigensymmetrie 2 (C_2) [43]. Unter normalen Bedingungen trifft diese Beschreibung ebenfalls für den Gas-Zustand zu, wie Elektronenbeugungs- und Mikrowellenuntersuchungen zeigen [44-47]. Als Festkörperstruktur ist bisher nur eine metastabile Phase des Se_2Br_2 charakterisiert worden [23,42], in der ebenfalls Moleküle der genannten Form auftreten.

Bei diesen Molekülen besteht auf Grund der vorliegenden Bindung zwischen den Chalkogenatomen grundsätzlich die Möglichkeit, verzweigte bzw. asymmetrische Strukturmodelle der Form $A{=}AX_2$ zu diskutieren. Eine Übersicht über diese Problematik besonders bei organisch substituierten Schwefelverbindungen wird in [48] gegeben. Allerdings zeigen die meisten genaueren Strukturanalysen [49], daß der kettenförmige Aufbau bevorzugt wird. Eine Ausnahme stellt das S_2F_2 dar, von dem beide Isomere bekannt sind und dessen asymmetrische Form die stabilere ist [50,51]. Die entsprechenden Chloride und Bromide des Schwefels, die unter Normalbedingungen bereits instabil sein sollen [36], konnten bislang ebenso wie das $SeSeF_2$ nur nach photolytischer Erzeugung in einer Ar-Matrix

stabilisiert nachgewiesen werden [51,52]. Auf die mögliche Bildung des $SSCl_2$ bei tiefen Temperaturen wurde bereits hingewiesen (siehe Abschnitt 3.2.2).

In der symmetrischen, gewinkelten Form besteht ferner die Möglichkeit, enantiomere Moleküle zu unterscheiden. Das bekannte β-Se_2Br_2 (Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$) [23] enthält in der Kristallstruktur beide Formen in einem 1:1-Racemat.

4.1 Präparation, Einkristallzucht und Diffraktometrie

Die Darstellung der Schwefel- und Selenmonohalogenide kann prinzipiell aus den Elementen erfolgen.

S_2Cl_2 : Nach einer allgemeinen Vorschrift [53] wurde getrocknetes Chlor-Gas über großflächig verteilten Schwefel geleitet und die gebildete rötliche Flüssigkeit zunächst unter Schwefelzugabe bei Normaldruck destilliert (Sdp.: 137-138°C). Das Rohprodukt oder kommerziell erhältliches S_2Cl_2 wurde anschließend bei vermindertem Druck einer fraktionierenden Destillation über eine 50cm-Füllkörperkolonne unterworfen. (hellgelbe Flüssigkeit; Schmp.:-80°C(DTA); Sdp.:30°C(12Torr))

S_2Br_2 : Eine äquimolare Mischung aus Schwefel und Brom wurde mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und danach ebenfalls unter vermindertem Druck destilliert.
(rubinrote Flüssigkeit; Schmp. -49°C(DTA); Sdp.: 48-49°C (12 Torr))

Se_2Br_2 : Bei den Selenverbindungen ist eine Reinigung durch Destillation nicht mehr möglich. Die Substanz bildet sich jedoch quantitativ aus den Elementen, die in möglichst reiner Form eingesetzt wurden (Selen: 99.999% Aldrich, Brom: 99% zusätzlich getrocknet und destilliert).
(braunschwarze Flüssigkeit; Schmp.: 5°C(DTA))

Se_2Cl_2 : Eine Schmelze dieser Zusammensetzung wurde nach der Gleichung $3\ Se + SeCl_4 = 2\ Se_2Cl_2$ durch Mischung stöchiometrischer Mengen an Selen (s.o.) und Selentetrachlorid (siehe (siehe Abschnitt 6.1.1) erstellt und als solche zur Kristallzucht eingesetzt.

(tiefrote Flüssigkeit; Schmp.: -48°C inkongruent (DTA))
Alle Substanzen wurden zusätzlich durch SG-Untersuchungen charakterisiert.

Geeignete Methoden zur Einkristallzüchtung wurden bereits in Kapitel 2.3 erläutert. Bei diesen Substanzen, die alle ein nadelförmiges Wachstumsverhalten zeigen, wurden bevorzugt dünnere Glaskapillaren (0.2 mm Ø) als Probengefäße eingesetzt und die Schmelzzone mit einer Heizdrahtwendel erzeugt. Die im folgenden angegebenen Unterschreitungen des jeweiligen Schmelzpunktes durch die Temperatur des Kaltgasstroms und Absenkgeschwindigkeiten der Schmelzzone führten im einzelnen zum Erfolg:
S_2Cl_2 : 20°C und 0.5 mm/h ; S_2Br_2 : 2°C und 0.5 mm/h ;
Se_2Br_2 : 8°C und 1.0 mm/h ; Se_2Cl_2 : 10°C und 5.0 mm/h .

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten nach weiterem Absenken der Probentemperatur. In allen Fällen wurden die Reflexe im Bereich für positive h und positive und negative k und l und zum Teil unter Berücksichtigung der gegebenen Gitterzentrierungen vermessen und anschließend zu einem kleineren Satz symmetrieunabhängiger Daten gemittelt. Aus Achsenaufnahmen und den aus den Datensätzen ermittelten systematischen Auslöschungen resultierten die jeweils vorliegenden Raumgruppen, die wie auch die übrigen Meßbedingungen und -ergebnisse in Tabelle 4.1 zusammengefaßt sind.

4.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Strukturlösung gelang in den jeweils geltenden Raumgruppen auf verschiedenen Wegen. Im Falle des S_2Cl_2 führten Direktmethoden (Programm MULTAN) zu allen vier unabhängigen Atomlagen des einen zu bestimmenden Moleküls S_2Cl_2 .
Beim S_2Br_2 wird die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur nur aus einem halben Molekül gebildet. Die Koordinaten der beiden Atome wurden aus der Patterson-Funktion bestimmt.

Tab. 4.1 : Kristallographische Daten von A_2X_2-Verbindungen sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung.

Substanz	S_2Cl_2	S_2Br_2	α-Se_2Br_2	Se_2Cl_2
Kristall-system	orthorhomb.	orthorhomb.	orthorhomb.	monoklin
Raumgr.	F dd2	A ba2	A ba2	P $2_1/c$
a	1727.6(3)	1349.0(7)	1406.9(3)	708.1(2)
b	2137.0(4)	678.8(4)	674.4(3)	1405.8(4)
c	476.16(7)	524.5(2)	530.9(2)	481.4(2)
β				97.06(3)
V	1757.9(5)	480.3(5)	503.7(4)	475.6(3)
d_x	2.04	3.10	4.19	3.20
Z (A_2X_2)	16	4	4	4
μ	2.15	18.48	32.37	17.60
T_m	-108	-99	-43	-87
$2\theta_{max}$	65	70	70	70
N	3841	3729	2596	4326
$\bar{N}$	863	542	605	2093
$\bar{N}_o$	861	503	531	1651
g	0.015	0.020	0.020 (0.039)*	0.020
R	0.022	0.029	0.060 (0.055)	0.040
R_w	0.037	0.034	0.067 (0.060)	0.047

* in Klammern angegebene Werte siehe Text

Aus Röntgenpulveruntersuchungen und der Vergleichbarkeit der Gitterkonstanten war die Isotypie zwischen S_2Br_2 und α-Se_2Br_2 sowie zwischen β-Se_2Br_2 und Se_2Cl_2 bekannt, so daß die Strukturlösung der beiden letzteren durch Vorgabe ungefährer Atomkoordinaten möglich war.

Die Verfeinerung (Programmsystem EXTL) der gewonnen Modelle konvergierte unter anisotroper Behandlung aller Atome bei den in Tabelle 4.1 angegebenen R-Werten. Die abschließenden

Atomkoordinaten und thermischen Koeffizienten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Da der vermessene Einkristall des Se_2Br_2 mit einer kristallographischen Achse parallel zur Glaskapillarenachse gewachsen war, wurde der Versuch unternommen, unter Annahme eines stäbchenförmigen Kristalls mit acht- bzw. sechzehnseitiger Grundfläche entsprechender Ausmaße eine numerische Absorptionskorrektur (Programmsystem SHELXTL) vorzunehmen. Dieses Vorgehen führte ebenso wie eine empirische Absorptionskorrektur unter Ausnutzung ausgewählter vierfach gemessener Reflexe lediglich zu einer Anhebung der thermischen Parameter. Die Atomkoordinaten blieben innerhalb der Signifikanzgrenzen gleich. Die resultierenden Werte sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 in Klammern angegeben.

Tab. 4.2 : Atomkoordinaten und thermische Parameter in A_2X_2-Strukturen ; * Klammerwerte siehe Text

Atom	x	y	z	B_{equ}
S_2Cl_2				
S(1)	0.17602(3)	0.43251(2)	0.0	2.27(1)
S(2)	0.26692(2)	0.40691(2)	0.2108(2)	2.36(1)
Cl(1)	0.11734(3)	0.49698(2)	0.2436(2)	2.70(1)
Cl(2)	0.23174(3)	0.33561(2)	0.4781(2)	2.60(1)
S_2Br_2				
S	0.04680(8)	0.1092(2)	0.2995(3)	2.12(2)
Br	0.16186(3)	0.05667(6)	0.0	2.37(1)
α-Se_2Br_2 *				
Se	0.05184(8)	0.1277(2)	0.3126(5)	1.58(2)
	(0.05181(6)	0.1278(1)	0.3125(3)	2.82(2))
Br	0.16639(8)	0.0611(2)	0.0	2.05(3)
	(0.16631(6)	0.0610(2)	0.0	3.31(2))
Se_2Cl_2				
Se(1)	0.40806(6)	0.14293(3)	0.06757(8)	2.10(1)
Se(2)	0.20335(6)	0.05135(3)	-0.20230(9)	2.19(1)
Cl(1)	0.6635(1)	0.1450(1)	-0.1513(3)	2.78(2)
Cl(2)	0.0549(1)	0.1500(1)	-0.5124(2)	2.69(2)

Fortsetzung von Tabelle 4.2 :

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S_2Cl_2						
S(1)	2.39(2)	2.27(2)	2.15(2)	0.30(1)	0.06(1)	0.03(1)
S(2)	1.57(2)	2.26(2)	3.24(2)	-0.06(1)	0.05(1)	-0.20(2)
Cl(1)	2.59(2)	2.29(2)	3.22(2)	0.63(1)	0.27(2)	-0.15(2)
Cl(2)	2.91(2)	2.26(2)	2.63(2)	0.41(1)	-0.28(2)	0.07(1)
S_2Br_2						
S	1.19(3)	2.21(3)	2.24(3)	-0.02(3)	-0.23(3)	-0.69(4)
Br	1.24(1)	2.95(2)	2.93(2)	-0.24(1)	0.05(2)	-0.12(2)
α-Se_2Br_2 *						
Se	1.02(3)	1.01(3)	2.71(5)	-0.05(3)	-0.21(5)	-0.50(4)
	(2.29(2)	2.23(2)	3.94(3)	-0.05(2)	-0.23(3)	-0.50(3))
Br	0.71(3)	2.11(5)	3.35(5)	-0.34(3)	0.16(5)	-0.34(6)
	(1.92(2)	3.36(3)	4.61(4)	-0.36(2)	0.13(3)	-0.35(4))
Se_2Cl_2						
Se(1)	1.83(1)	1.94(2)	2.46(2)	0.00(1)	0.02(1)	-0.26(1)
Se(2)	1.80(1)	1.77(2)	3.03(2)	-0.48(1)	0.39(1)	-0.21(1)
Cl(1)	1.59(3)	2.64(4)	4.11(5)	-0.08(3)	0.39(3)	0.31(3)
Cl(2)	1.88(3)	3.16(5)	2.92(4)	-0.18(3)	-0.12(3)	0.00(3)

4.3 Beschreibung der Strukturen und Diskussion

Alle hier zu diskutierenden Kristallstrukturen, bei denen es sich stets um die der stabilen Modifikation handelt, werden ebenso wie das bereits bekannte metastabile Se_2Br_2 aus H_2O_2-analogen gewinkelten Molekülen des Typs X-A-A-X aufgebaut. Eine dem Thiothionylfluorid SSF_2 vergleichbare Form wird in keinem Fall realisiert. Die jeweils auftretenden Bindungsabstände und -winkel werden in Tabelle 4.3 angegeben. Die verwendeten Symbole und die Molekülgeometrie sind aus Abbildung 4.1 ersichtlich. In allen Fällen liegen im Einkristall racematische 1:1-Gemische der d- und l-Formen vor. Die Vorzeichen der Diederwinkel ϕ in Tabelle 4.3 beziehen

sich jeweils auf die angegebene asymmetrische Einheit. Die maximale Eigensymmetrie 2 (C_2) wird nur beim S_2Br_2 und α-Se_2Br_2 im Kristallverband verwirklicht, womit die Ergebnisse aus spektroskopischen Untersuchungen [54] am festen S_2Br_2 bestätigt werden.

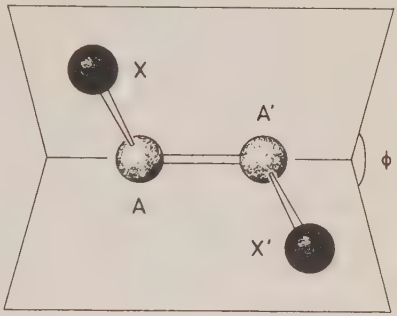


Abb. 4.1 :
Molekülgeometrie der A_2X_2-Verbindungen
(A, A' = S, Se ;
X, X' = Cl, Br)

Die mit Hochkomma gekennzeichneten Atome sind entweder symmetrieäquivalent oder werden in Tab. 4.2 mit der Ziffer (2) gelistet.

Tab. 4.3 : Intramolekulare Abstände [pm] und Winkel [°] in A_2X_2-Verbindungen.
Die Vorzeichen der Diederwinkel ϕ beziehen sich auf die in Tab. 4.2 angegebenen asymmetrischen Einheiten.

Substanz	S_2Cl_2	S_2Br_2	α-Se_2Br_2	Se_2Cl_2
A - A'	194.25(7)	194.8(2)	225.8(2)	223.24(6)
A - X	206.67(7)	223.7(1)	235.7(2)	220.2(1)
A' - X'	207.62(9)			220.6(1)
∢ A A' X'	107.11(3)	109.16(7)	107.23(8)	104.00(3)
∢ A' A X	106.64(3)			104.63(3)
A···X'	322.46(7)	341.5(1)	371.5(2)	351.3(1)
A'···X	322.60(6)			349.5(1)
ϕ	+84.82(5)	-83.9(1)	-85.0(1)	-87.41(5)

Die S-S- und Se-Se -Bindungslängen liegen stets zwischen denen in den Kristallstrukturen der Elemente (S_8: 204.8 pm [55]; Se_8: 233.6 pm [56]; $^1_\infty Se_n$: 237.3 pm [57]) und denen der gasförmigen A_2-Spezies , für die eine Doppelbindung anzunehmen ist (S_2: 189 pm ; Se_2: 219 pm [58]). Die entsprechenden Bindungen in organisch substituierten Verbindungen R-A_n-R sowie in Polysulfiden und Polythionaten [50,59] sind um durchschnittlich vier Prozent gegenüber den hier gefundenen verlängert. Die gilt selbst für Verbindungen wie $A_2(CF_3)_2$ (S-S : 205 pm ; Se-Se : 234 pm [60]), deren Liganden in ihrer Elektronegativität den Halogenen als eheste vergleichbar sein sollten. Kürzere Bindungslängen werden nur in den Fluoriden gefunden (S_2F_2: 188 pm ; aber SSF_2: 186 pm [61]). Die Valenzbindungswinkel an den Chalkogenatomen liegen in der gleichen Größenordnung. Die Diederwinkel verschieben sich allerdings bei Liganden, die einen größeren Raumbedarf haben, wie zu erwarten zu höheren Werten im Bereich von 90 bis 110°.

Da allein vom S_2Cl_2 nach Mikrowellenuntersuchungen am gasförmigen Aggregatzustand [45] Molekülparameter von entsprechender Signifikanz vorliegen, erscheint nur hier ein Vergleich sinnvoll. Während der S-S -Abstand (194.98 pm) und der Diederwinkel (85.19°) vergleichbar sind, werden der Bindungswinkel (107.69°) im gasförmigen Zustand geringfügig vergrößert und der S-Cl -Abstand (205.52 pm) signifikant verkleinert.

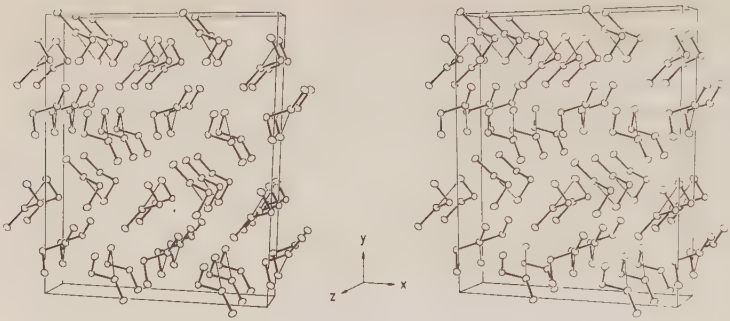
In den Strukturen des S_2Cl_2 und Se_2Cl_2 wird die asymmetrische Einheit aus einem vollständigen Molekül A_2X_2 gebildet. Dabei fallen teilweise deutliche Abweichungen zwischen Bindungslängen und -winkeln auf, die eigentlich intramolekular von gleicher Größe sein sollten. Für diese müssen ebenso wie für die Differenzen gegenüber dem Gaszustand intermolekulare Wechselwirkungen im festen Zustand verantwortlich gemacht werden.

Eine Diskussion der Bindungslängen zwischen Chalkogen- und Halogenatomen bei unterschiedlicher Oxidationsstufe des Chalkogenatoms erfolgt in Teil 8. .

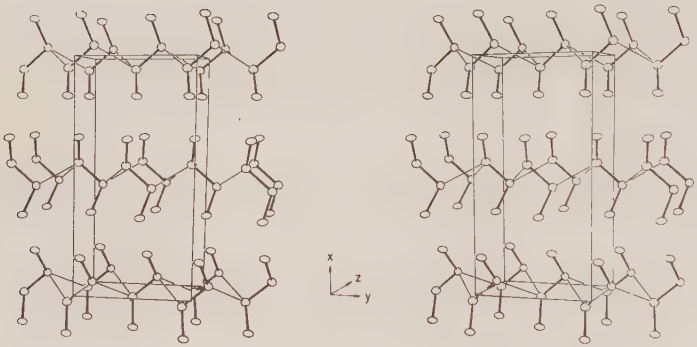
Da unter den nunmehr fünf bekannten Kristallstrukturen dieser Verbindungsklasse Isotypie zwischen S_2Br_2 und α-Se_2Br_2 sowie zwischen β-Se_2Br_2 und Se_2Cl_2 besteht, sind nur drei verschiedene Molekülpackungen zu beschreiben. Diese werden zunächst in den Stereozeichnungen der Abbildung 4.2 verdeutlicht. Die Ausrichtung der Elementarzellen ist darin so gewählt, daß die auf den Betrachter weisenden Achsen den Hauptwachstumsrichtungen der nadelförmigen Kristalle und somit der bevorzugten "Stapelrichtung" der Moleküldipole entsprechen. Zur Diskussion werden unter anderem die intermolekularen Abstände, die unterhalb der Summe der van der Waals-Radien liegen, mit einbezogen. Sie werden vollständig in der Tabelle 4.4 gelistet. Die jeweils kürzesten Abstände sind in Abbildung 4.2 durch dünne Verbindungslinien gekennzeichnet. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese nicht in allen Fällen gleichzeitig den größten Differenzbetrag zu der Summe der van der Waals-Radien besitzen.

Tab. 4.4 : Intermolekulare Abstände [pm] der A_2X_2-Verbindungen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien

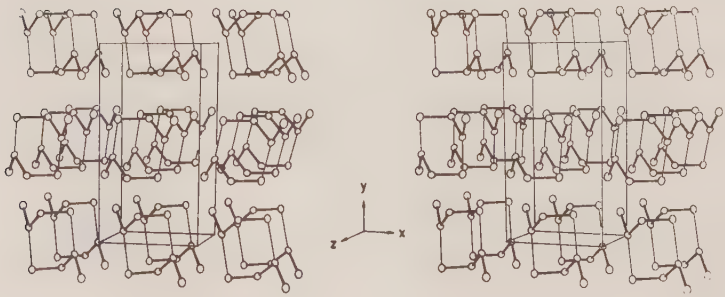
Substanz	S_2Cl_2	S_2Br_2	α-Se_2Br_2	Se_2Cl_2
A···X	337.48(7)	356.9(1)	348.2(2)	331.9(1)
	361.82(7)	376.5(1)	385.0(2)	340.5(1)
	362.85(9)			355.3(1)
				365.9(1)
A···A		348.2(2)	344.9(3)	385.44(6)
				387.47(6)
				394.33(6)
X···X	344.1(1)	354.02(3)	354.7(1)	344.9(2)
	354.2(1)			
Summe der van der Waals-Radien [62] :				
A···X	365	380	395	380
A···A	370	370	400	400
X···X	360	390	390	360



(a)



(b)



(c)

Abb. 4.2 : (gegenüberliegende Seite 38)
Stereoskopische Darstellung der Anordnung der A_2X_2-Moleküle in ihren Kristallverbänden
a) S_2Cl_2 ; b) S_2Br_2 (α-Se_2Br_2) ; c) Se_2Cl_2 (β-Se_2Br_2).
Dünne Verbindungslinien kennzeichnen die jeweils kürzesten intermolekularen Abstände (siehe Tabelle 4.4).

In Tabelle 4.4 fällt zunächst das Fehlen eines derartigen Chalkogen-Chalkogen-Kontaktes im Falle des S_2Cl_2 auf. Der mit 337.48 pm relativ kurze S···Cl-Kontakt weist bei dieser Verbindung die größte Abweichung von der Summe der van der Waals-Radien auf und verknüpft in z-Richtung translationsäquivalente Moleküle zu einer schraubenartigen Kette. Bei Einbeziehung auch der nächst längeren S···Cl-Abstände resultiert ein dreidimensionaler Bauzusammenhang. Wie in Abbildung 4.3 durch Darstellung einer ähnlichen Zellansicht mit Kalottenmodellen besonders deutlich wird, ergibt die vorliegende Anordnung eine dichte Packung der Halogenatome in Kanälen, die parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen und in der die kurzen Cl···Cl-Kontakte auftreten.

Beim S_2Br_2 (α-Se_2Br_2) wird bereits in Abbildung 4.2 eine Ausprägung von Schichten parallel zur bc-Ebene deutlich, innerhalb derer die einzelnen Moleküle jeweils gleichsinnig ausgerichtet (translationsäquivalent) sind. Die mit 348.2 bzw. 344.9 pm relativ kurzen intermolekularen S···S- und Se···Se-Abstände, die in dieser Größenordnung auch in den Elementstrukturen und in Packungen von teilweise durch Selen substituierten S_8-Ringen zu finden sind [63-65], verknüpfen die Chalkogenatome einer Schicht zu verzerrten Sechsringen in Sesselkonformation, die in der Art des grauen Arsens kondensiert sind. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß wider Erwarten der A···A-Abstand des Selens deutlich kürzer als beim Schwefel gefunden wird. Dieser zeigt im Vergleich zu den übrigen intermolekularen Kontakten im α-Se_2Br_2 auch die größte Differenz zu der Summe der van der Waals-Radien. Die beschriebenen Schichten sind nach außen vollständig durch Bromatome begrenzt und über diese in Richtung der a-Achse

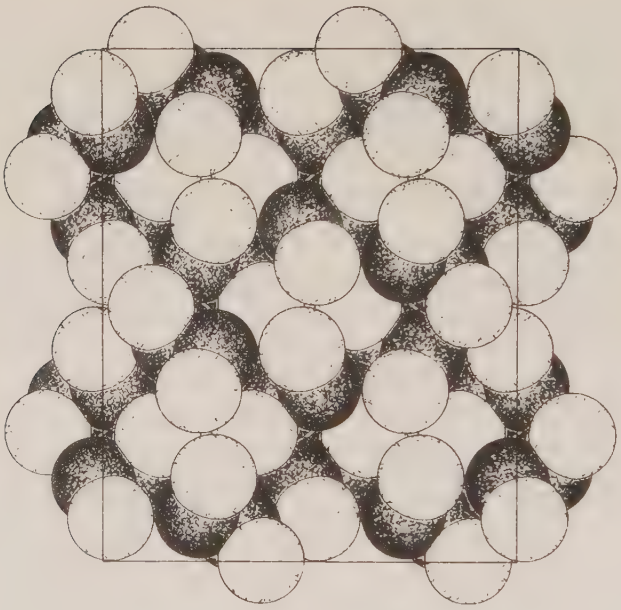


Abb. 4.3 : Molekülpackung in S_2Cl_2 mit Blickrichtung entlang [001] ; stark schattiert : Schwefelatome.

gestapelt. Zwischen diesen betragen die kürzesten Br...Br-Abstände 345.02 bzw. 354.7 pm. Im S_2Br_2 weicht dieser Kontakt am deutlichsten von der theoretischen Radiensumme ab. Abbildung 4.4 zeigt die Aufsicht auf eine derartige Schicht aus A_2Br_2-Molekülen .

Die Anordnung der Se_2Cl_2-Moleküle in der Kristallstruktur wird durch eine Art von Doppelschichten parallel zur ac-Ebene gekennzeichnet. Aus der Vielfalt der kurzen intermolekularen Abstände der Tabelle 4.4 , die insgesamt dreidimensional verknüpfend wirken, sei der kürzeste Se...Cl-Kontakt besonders erwähnt, der mit 331.9 pm die hier größte Abweichung zur Summe der van der Waals-Radien zeigt. Er beträgt im isotypen β-Se_2Br_2 337.3 pm [23] und ordnet die Atome von zwei Molekülen innerhalb einer Doppelschicht zu Sechsringen in einer

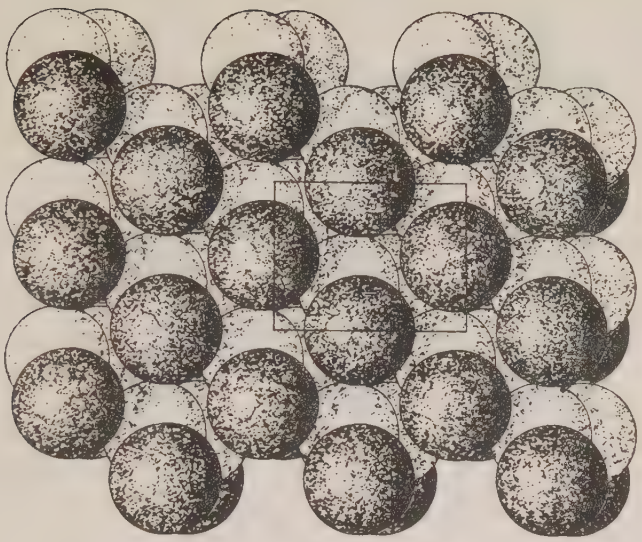


Abb. 4.4 : Molekülpackung in S_2Br_2 (α-Se_2Br_2) mit Blickrichtung entlang [100] ; stark schattiert : Bromatome.

verzerrten Sesselkonformation. Wie die Abbildung 4.5 , die die Aufsicht auf eine Doppelschicht zeigt, verdeutlicht, werden ihre Begrenzungsebenen im Gegensatz zum S_2Br_2 hier von beiden Atomsorten besetzt. In der Darstellung sind auch die intermolekularen Kontakte Cl···Cl und Se···Cl von 344.9 bzw. 340.5 pm gut erkennbar. Letztere sind den im S_2Cl_2 mit 337.48 pm gefundenen vergleichbar, indem sie ebenfalls eine schraubenartige Verknüpfung parallel zur kristallographischen c-Achse bewirken.

Als strukturbestimmende Ursache für die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten dieser doch recht ähnlichen Moleküle kommen neben den Verhältnissen der Atomradien, gleichbedeutend mit reinen Packungseffekten, sicherlich auch die unterschiedlichen Polaritäten der A-X-Bindungen in Frage, an deren

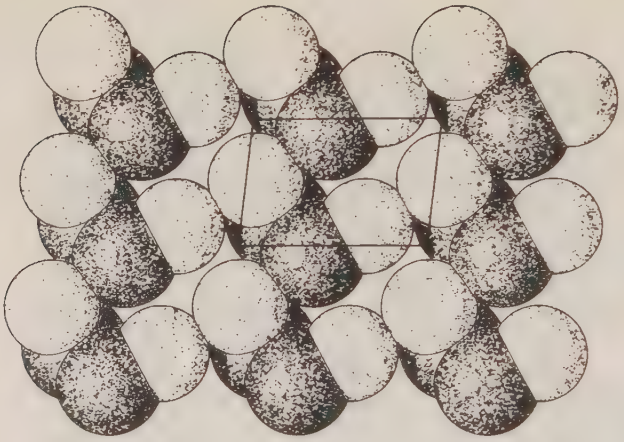


Abb. 4.5 : Molekülpackung in Se_2Cl_2 (β-Se_2Br_2) mit Blickrichtung entlang [010]; stark schattiert : Selenatome.

Stelle man in erster Nährung die Elektronegativitätsdifferenzen der beteiligten Elemente betrachten kann. Während man wie im S_2Br_2 bei kleinen Werten einen Schwerpunkt auf intermolekularen Kontakten zwischen den Chalkogenatomen beobachtet, erlangen bei relativ höheren Differenzen wie im S_2Cl_2 und Se_2Cl_2 die Wechselwirkungen zwischen den Halogen- und Chalkogenatomen zunehmend an Bedeutung. Das Se_2Br_2 mit einer Mittelstellung realisiert durch Dimorphie beide Möglichkeiten.

4.4 Schmelzdiagramme mit Randkomponenten A_2X_2

Zur besseren Beurteilung auf struktureller Basis erfolgt die Darstellung der Schmelzdiagramme für einige quasibinäre Kombinationen der Verbindungen A_2X_2 erst in diesem Kapitel. Mit der Bestimmung der Schmelzdiagramme in den Systemen

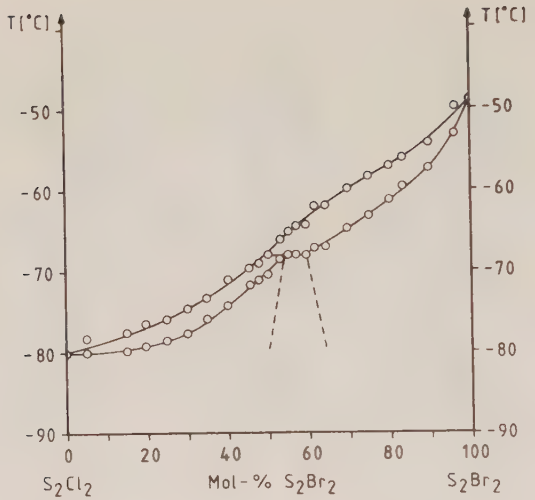
S_2Cl_2 - S_2Br_2 , S_2Cl_2 - Se_2Br_2 und S_2Br_2 - Se_2Br_2

sollte untersucht werden, welche Auswirkungen die bestehenden Isotypien auf die wechselseitigen Phasenbeziehungen haben. Dabei war ebenso von Interesse, inwieweit die Ausbildung von gemischten Monohalogenide wie X-A-A-X' , X-A-A'-X usw. , von denen zum Beispiel das ClSSBr bekannt ist [43], thermoanalytisch erkennbar wird und ob es im festen Zustand zur Bildung eines weiteren Packungstyps kommt. Das Se_2Cl_2 wurde aus dieser Reihe ausgeklammert, da die Substanz in der beschriebenen Gruppe die einzige ist, die ein inkongruentes Schmelzverhalten zeigt.

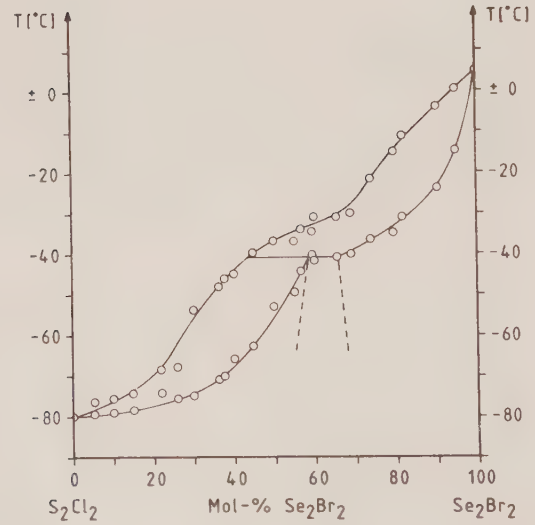
Die Verbindungen wurden dazu, wie bereits geschildert, in reiner Form dargestellt und in Mischungen geeigneter Konzentrationen in Duranampullen eingewogen und eingeschlossen. Die Proben, die bei Raumtemperatur alle homogene Lösungen bildeten, konnten nach dem Abschrecken auf dem bereits beschriebenen Weg DTA-Messungen unterzogen werden. Lediglich bei der Ausbildung von beständigen unterkühlten Schmelzen wurde beim Abkühlen zusätzlich mit Ultraschall bestrahlt oder nach der Rekristallisation, die in der Regel erst im Aufheizvorgang erfolgte, vor der eigentlichen Messung erneut abgekühlt.

Die aus den thermischen Effekten resultierenden Schmelzdiagramme sind in Abbildung 4.6 a-c dargestellt. Sie zeigen die erwartete Gestalt, die zum einen die Ähnlichkeit aller Moleküle und zum anderen die nur zwischen S_2Br_2 und Se_2Br_2 bestehende Isotypie widerspiegelt.

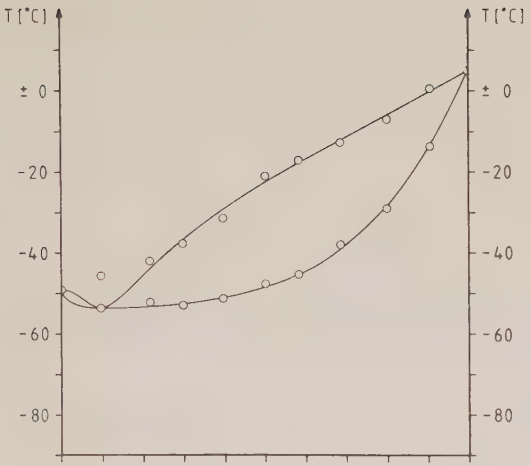
In den beiden Systemen S_2Cl_2 - S_2Br_2 und S_2Cl_2 - Se_2Br_2 (Abb. 4.6 a und b) , deren Randkomponenten nicht isotyp sind, erlaubt die Ähnlichkeit der Moleküle dennoch die Ausbildung von ausgedehnten Gebieten der Mischkristallbildung aus den


T[°C]
T[°C]
-50
-60
-70
-80
-90
0
20
40
60
80
100
Mol-% S_2Br_2
S_2Cl_2
S_2Br_2

a)


T[°C]
T[°C]
± 0
-20
-40
-60
-80
0
20
40
60
80
100
Mol-% Se_2Br_2
S_2Cl_2
Se_2Br_2

b)



c)

Abb. 4.6 : Schmelzdiagramme mit Verbindungen des Typs A_2X_2
a) S_2Cl_2 - S_2Br_2 ; b) S_2Cl_2 - Se_2Br_2 ; c) S_2Br_2 - Se_2Br_2

Ausgangssubstanzen. Die unterschiedlichen Packungsarten und Atomradienverhältnisse bewirken jedoch eine Mischungslücke im festen Zustand, die sich jeweils bis an das Zweiphasengebiet erstreckt. Ihre Ausdehnung kann jedoch nur angedeutet werden, da die entsprechenden Phasenübergänge zwischen den Feststoffen keine erkennbaren thermischen Effekte lieferten. Die Peritektikalen liegen im System S_2Cl_2 - S_2Br_2 (Abb.4.6-a) bei -68 °C und im System S_2Cl_2 - Se_2Br_2 (Abb. 4.6-b) bei -41 °C . In dem System der beiden isotypen Verbindungen S_2Br_2 und Se_2Br_2 (Abb. 4.6-c) besteht eine vollständige Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustand. Die Form des Zweiphasengebietes deutet an, daß die intermolekularen Wechselwirkungen im Feststoff beim Einbau weniger Moleküle Se_2Br_2 in das Gitter des S_2Br_2 zunächst geringfügig vermindert werden; es resultiert ein leichtes Minimum auf der Seite des

Schwefelderivates.

Die Schmelzdiagramme werden durch SG-Untersuchungen an Proben ausgewählter Zusammensetzungen bestätigt. Da lediglich die Pulverlinien der Randkomponenten auftreten, ist sichergestellt, daß die betrachteten Schnitte quasibinär sind und nicht durch mögliche Redoxreaktionen pseudobinär werden. Das Auftreten einer möglichen Austauschverbindung ist nicht erkennbar. Eine weitere Packungsform wird in keinem der Schmelzdiagramme ausgebildet. Allerdings zeigt die Röntgenpulveraufnahme einer Probe der Zusammensetzung S_2Br_2/Se_2Br_2 (5 Mol-%), daß offensichtlich geringe Mengen Se_2Br_2 in der Lage sind, eine metastabile Modifikation des S_2Br_2 zu stabilisieren, die dem β-Se_2Br_2 isotyp ist und die bei der reinen Komponente bisher nicht beobachtet wurde.

5. Kristallstruktur des SCl_2

Wie bereits im Teil 3 berichtet wurde, existiert allein im System Schwefel - Chlor eine stabile Feststoffphase der Zusammensetzung AX_2. Die entsprechenden Halogenide auch der übrigen Chalkogene sind zwar fast ausnahmslos bekannt, ihre Existenz im festen Zustand wurde jedoch nicht nachgewiesen bzw. sogar ausgeschlossen [18]. Es war daher von besonderem Interesse, in welcher Form das Schwefeldichlorid in der Kristallstruktur stabilisiert vorliegt. Die Substanz besteht in der Flüssigkeit und im Gas aus kovalenten Molekülen mit der Eigensymmetrie mm2 (C_{2v}).

5.1 Reinigung, Einkristallzucht und Diffraktometrie

Ausgangssubstanz war kommerziell erhältliches Schwefeldichlorid (Fluka, 98 %, d_4^{20} 1.621). Die Verunreinigungen bestehen neben Hydrolyseprodukten in erster Linie aus S_2Cl_2 und gelöstem Chlor, die in der Flüssigkeit über das durch Metallspuren katalysierte Gleichgewicht $2\ SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$ gebildet werden. Eine Raffination erfolgt zweckmäßig durch fraktionierende Destillation unter Zugabe von Nichtmetallchloriden wie PCl_5 oder PCl_3, die als Inhibitoren auf die Gleichgewichtseinstellung wirken [31]. Hier wurde das feste PCl_5 sowohl der Ausgangssubstanz zugesetzt als auch auf die verwendete 30cm-Vigreux-Kolonne gegeben. Als rote, ölige Flüssigkeit wurde eine Fraktion bei 59 - 60 °C (760 Torr; Lit. 59.5 °C [31]) bzw. im Unterdruck bei 24 °C (200 Torr) abgetrennt und bei längerem Aufbewahren nachträglich ebenfalls mit einem Zusatz von 0.1 % PCl_5 oder in reiner Form bei -30 °C aufbewahrt.
(Schmp.: -120 °C(DTA), frisch destilliert; Lit.: -122 °C [32]) Eine zusätzliche Charakterisierung erfolgte durch Röntgenpulveruntersuchungen (SG).

Zur Einkristallzucht wurde stets frisch destilliertes SCl_2 in eine Lindemann-Kapillare mit 0.3 mm Durchmesser

eingeschlossen und zunächst durch Abschrecken in einen polykristallinen Zustand überführt. Ein geeigneter Einkristall konnte bei einem stark mikrokristallinen, nadelförmigen Wachstumsverhalten der Substanz durch ein Zonenschmelzverfahren erhalten werden. Dabei lag die Temperatur des Kaltgasstroms 10 °C unter dem Substanzschmelzpunkt und die Heizdrahtwendel (siehe Kapitel 2.3) wurde mit 0.1 mm/h abgesenkt. Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten und der Datensammlung befand sich der Kristall bei -134 °C.

Das SCl_2 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Gitterkonstanten. Innerhalb des gewonnen Datensatzes im Bereich für positive h und negative und positive k und l ergaben sich zunächst keine systematischen Auslöschungen. Der gültige Meßbereich und die Anzahl aller gemessenen und nach Mittelung resultierenden Reflexe sind ebenfalls in Tabelle 5.1 gelistet.

An die eigentliche Messung schlossen sich zusätzliche Abkühl- und Anlaßexperimente an, um mögliche weitere Phasen zu erhalten, die sich in SG-Untersuchungen angedeutet hatten. Innerhalb des gerätetechnisch möglichen Temperaturbereichs erwies sich die vermessene Modifikation jedoch als stabil.

5.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung

Da im Datensatz keine systematischen Auslöschungen auftraten, wurde zunächst versucht, das Phasenproblem in der höchstsymmetrischen Raumgruppe P mmm zu lösen. Die Ergebnisse aus Direktmethoden waren jedoch nur sich gegenseitig durchdringende Bilder von gewinkelten Molekülen SCl_2. Die Auswertung von Lösungen der Patterson-Funktion und die Intensitätsverteilungen innerhalb der Gruppe der Achsenreflexe empfahlen den Ersatz aller zweizähligen Drehachsen durch entsprechende Schraubenachsen unter gleichzeitiger Verwerfung der Spiegelebenen. Direktmethoden (Programme MULTAN und SOLV) in der resultierenden Raumgruppe $P\,2_12_12_1$ führten dann zur Lösung der Struktur. Acht Moleküle pro Elementar-

Tab. 5.1 : Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung von SCl_2

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\,2_1 2_1 2_1$
Gitterkonstanten bei T_m	a = 400.19(6) pm
	b = 918.8(1) pm
	c = 1750.5(2) pm
Zellvolumen	$V = 643.65(2)\ 10^6 pm^3$
Dichte	$d_x = 2.12\ mg/mm^3$
Formeleinheiten (SCl_2)/EZ	Z = 8
lin. Absorptionskoeff.	$\mu = 2.3\ mm^{-1}$
Meßtemperatur	$T_m = -134\ ^oC$
Meßbereich	$2\theta_{max} = 70^o$
Reflexe	N = 6316
	$\bar{N}$ = 1674
	$\bar{N}_o$ = 1660
Bewichtungsschema	g = 0.005
R, R_w, R', R'_w	0.022, 0.029, 0.022, 0.029

Tab. 5.2 : Atomkoordinaten und thermische Parameter in der Kristallstruktur von SCl_2

Atom	x	y	z	B_{equ}
S(1)	0.2142(1)	0.29274(4)	0.31636(2)	1.60(1)
S(2)	0.6265(1)	0.28366(4)	0.14277(2)	1.62(1)
Cl(11)	0.0191(1)	0.29440(4)	0.42268(2)	1.90(1)
Cl(12)	0.0504(1)	0.48276(4)	0.27277(2)	1.73(1)
Cl(21)	0.4730(1)	0.47267(4)	0.09585(2)	2.00(1)
Cl(22)	0.4397(1)	0.13556(4)	0.07021(2)	1.92(1)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	1.86(1)	1.38(1)	1.54(1)	0.18(1)	-0.08(1)	-0.13(1)
S(2)	1.79(1)	1.48(1)	1.59(1)	0.08(1)	-0.21(1)	-0.05(1)
Cl(11)	2.42(1)	1.83(1)	1.43(1)	0.18(1)	-0.02(1)	0.14(1)
Cl(12)	2.27(1)	1.51(1)	1.43(1)	0.14(1)	-0.19(1)	0.02(1)
Cl(21)	2.78(2)	1.36(1)	1.87(1)	-0.07(1)	-0.06(1)	0.19(1)
Cl(22)	2.38(1)	1.48(1)	1.91(1)	-0.17(1)	-0.09(1)	-0.02(1)

zelle bedeuten in dieser Raumgruppe zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in allgemeinen Lagen.

Die Strukturverfeinerung (Programmsystem EXTL) konvergierte bei anisotroper Behandlung aller Atome bei den in Tabelle 5.1 angegebenen R-Werten und den Atomparametern der Tabelle 5.2 . Dabei wurden nach einer statistischen Analyse des Datensatzes sechs Reflexe verworfen, deren Werte durch Extinktion verfälscht waren.

5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

In der gefundenen Raumgruppe wird die asymmetrische Einheit aus zwei isolierten, gewinkelten Molekülen SCl_2 gebildet. Diese befinden sich somit in allgemeinen Lagen, und maximale Eigensymmetrie mm2 (C_{2v}) hat keine kristallographische Auswirkung. Dieser Befund steht ebenso wie der der azentrischen Raumgruppe im Einklang mit Ergebnissen aus spektroskopischen Messungen [66], die am festen SCl_2 vorgenommen wurden. Die resultierenden Bindunglängen und -winkel der beiden Moleküle sind in Abbildung 5.1 angegeben.
Bei einer vergleichenden Betrachtung dieser Werte fällt die relativ große Unterscheidung gleichartiger Größen auf.

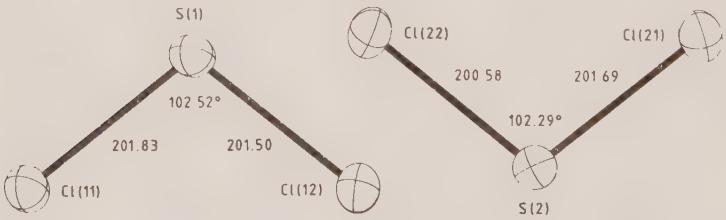


Abb. 5.1 : Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von SCl_2 (Standardabweichungen : ±0.05 pm und ±0.02°).

Während drei S-Cl-Bindungslängen innerhalb der siebenfachen Standardabweichung ähnlich sind, ist die Länge der Bindung zwischen S(2) und Cl(22) deutlich verkürzt. Die Bindungswinkel weichen ebenfalls voneinander ab.

Aus Mikrowellenuntersuchungen am gasförmigen SCl_2 liegen sehr genaue Angaben zur Molekülgeometrie vor :
r(S-Cl) 201.4(5) pm , ∢ Cl-S-Cl 102.8(2)° [67] und
r(S-Cl) 201.402 pm , ∢ Cl-S-Cl 102.742° [68].
Die mittlere Bindungslänge im Kristall bleibt mit einem Wert von 201.40(3) pm gegenüber dem Gaszustand unverändert. Der Valenzwinkel wird jedoch in beiden Fällen signifikant verkleinert. Für diese relativ kleinen Abweichungen und für die internen Unterschiede müssen wiederum Packungseffekte verantwortlich gemacht werden.

Die Bindungswinkel belegen eine sp^3-Hybridisierung am Schwefel, wobei die winkelkontrahierende Wirkung der freien Elektronenpaare offensichtlich durch die Chloratome mit ihrer gegenseitigen Abstoßung verringert wird. Diese haben einen intramolekularen Abstand von 314.60(5) bzw. 313.25(5) pm. In anderen Verbindungen des Typs SR_2 [58] treten, sofern nicht extrem raumbeanspruchende Liganden vorliegen, in der Regel kleinere Winkel auf.

In der Stereoabbildung 5.2 ist die Anordnung der einzelnen Moleküle bezüglich der Elementarzelle dargestellt. Innerhalb dieser Packung kommt es dreidimensional zu einer Vielzahl von zum Teil gering abgestuften intermolekularen Kontakten, die unterhalb der Summe der van der Waals-Radien liegen. Die nähere Umgebung, die sich daraus für die beiden Schwefelatome ergibt, ist mit angegebenen Abständen in der Abbildung 5.3 gezeigt; die Winkel sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Auffallend ist zunächst ein Kontakt zwischen den beiden unabhängigen Schwefelatomen, der in seiner Länge noch unterhalb des entsprechenden Wertes im S_2Br_2 (siehe Kapitel 4.3) liegt. Unter Einbeziehung der kürzeren intermolekularen S···Cl-Abstände entsteht eine Anordnung, die für beide Schwefelatome vergleichbar ist.

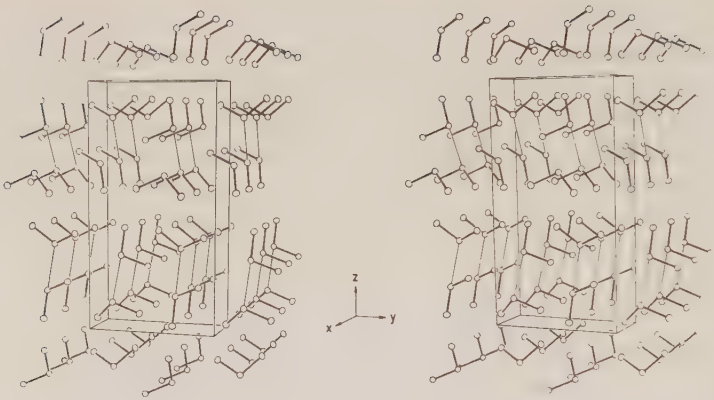


Abb. 5.2 : Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung in der Kristallstruktur des Schwefeldichlorids ; dünne Verbindungslinien kennzeichnen intermolekulare S···S-Abstände (siehe Text).

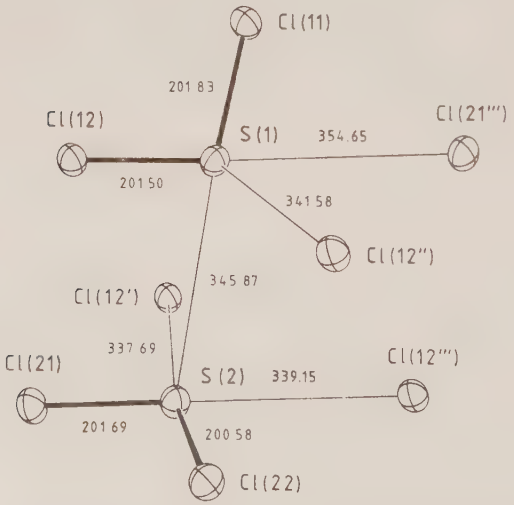


Abb. 5.3 : Nähere Umgebung der beiden unabhängigen SCl_2-Moleküle ; Winkel und Symmetrieoperationen sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Zwei Kontakte liegen nahezu kollinear zu den jeweiligen kovalenten S-Cl-Bindungen und werden ergänzt durch einen weiteren, der zu den Valenzbindungen in etwa Tetraederwinkel ausbildet. In Abbildung 5.3 sind zwei längere Abstände von 384.37 pm (S(2)···S(1)) und 372.02 pm (S(1)···Cl(11)) nicht mit eingezeichnet, die jeweils ungefähr in die Richtung der verbleibenden freien "Tetraederposition" weisen. Die Besetzung der beschriebenen Positionen ist jedoch bezüglich der Elemente für die zentralen Schwefelatome unterschiedlich. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß das Chloratom

Tab. 5.3 : Interatomare Winkel [°] zur Abbildung 5.3
(Standardabweichungen ±0.01 bis ±0.02 pm)

Cl(11) - S(1) - Cl(21)	-	102.52
Cl(11) - S(1) - Cl(12")	-	107.91
Cl(11) - S(1) - Cl(21''')	-	75.12
Cl(11) - S(1) - S(2)	-	174.18
Cl(12) - S(1) - Cl(12")	-	116.65
Cl(12) - S(1) - Cl(21''')	-	175.89
Cl(12") - S(1) - Cl(21''')	-	67.41
S(2) - S(1) - Cl(12)	-	80.99
S(2) - S(1) - Cl(12")	-	74.12
S(2) - S(1) - Cl(21''')	-	101.09
Cl(21) - S(2) - Cl(22)	-	102.29
Cl(21) - S(2) - Cl(12''')	-	174.62
Cl(21) - S(2) - Cl(12')	-	87.77
Cl(22) - S(2) - Cl(12''')	-	82.24
Cl(22) - S(2) - Cl(12')	-	168.93
Cl(12''') - S(2) - Cl(12')	-	87.49
S(1) - S(2) - Cl(21)	-	101.06
S(1) - S(2) - Cl(22)	-	113.26
S(1) - S(2) - Cl(12''')	-	79.55
S(1) - S(2) - Cl(12')	-	68.56

Symmetrieoperationen :

'	1+x, y, z
"	0.5+x, -0.5-y, -z
'''	1.5+x, -0.5-y, -z

Cl(22), das die kürzeste Bindungslänge zum Schwefel zeigt, vergleichsweise wenig intermolekulare Kontakte aufweist.

Die mit 345.87 pm relativ kurzen Kontakte zwischen den Schwefelatomen sind in Abbildung 5.2 als dünne Verbindungslinien eingezeichnet. Die daraus resultierenden dimeren Einheiten sind in der Elementarzelle in Doppelschichten parallel zur ab-Ebene angeordnet. Diese Schichtenpakete werden nach außen nur von den Halogenatomen begrenzt. Die Vollständigkeit der Abgrenzung wird in Abbildung 5.4 deutlich, die unter Verwendung von Kalottenmodellen eine einzelne Schicht in der gleichen Orientierung wie in Abbildung 5.2 herausgreift. Innerhalb dieser Doppelschichten nähern sich die Chloratome auf minimal 353.00(5) und 356.67(6) pm , dazwischen auf minimal 346.36(5) und 359.56(6) pm.

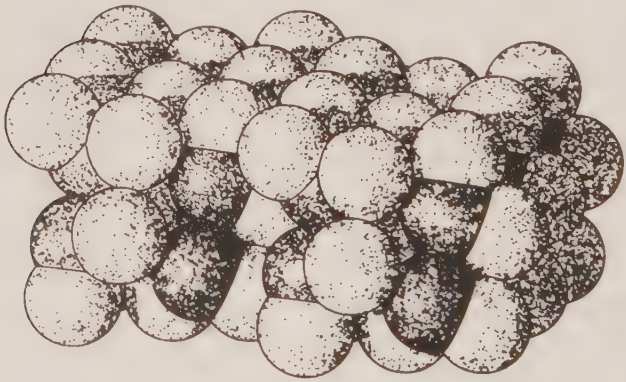


Abb. 5.4 : Molekülpackung in einer Doppelschicht der Kristallstruktur von SCl_2 ; die Blickrichtung entspricht der Abbildung 5.2 ; stark schattiert: Selenatome.

Aus einem Vergleich des berechneten Pulverdiagramms (Programm LAZY PULVERIX), das in Kapitel 12.2 angegeben ist, mit Aufnahmen aus SG-Untersuchungen geht hervor, daß es sich bei der hier ermittelten Struktur um die mit der Schmelze im Gleichgewicht stehende stabile Modifikation des Schwefeldichlorids handelt. Die Strukturbestimmung einer ebenfalls gefundenen metastabilen Phase (siehe Kapitel 3.2) erscheint zur Zeit unmöglich, nicht zuletzt weil sich diese bereits bei Temperaturen in die stabile Form umwandelt, die mit der zur Verfügung stehenden Tieftemperatureinrichtung für längere Zeit nicht unterschritten werden können.

6. Kristallstrukturen von Verbindungen AX_4

Wie bereits in Abbildung 3.1 deutlich wird, werden mit Ausnahme der Systeme Schwefel - Brom, Schwefel - Iod und Selen - Iod in allen übrigen Systemen Tetrahalogenide gebildet. Sieht man ferner von den Fluoriden ab, so bestehen alle bekannten Feststoffphasen aus tetrameren Molekülen $[AX_4]_4$ mit einer verzerrt oktaedrischen 3+3 -Koordination der Chalkogenatome. Diese Bindungsverhältnisse, die bei den betrachteten Verbindungen nur im kondensierten Zustand gefunden werden, sind damit als partiell ionisch ansprechbar.

6.1 Kristallstruktur des stabilen $SeCl_4$

Neben dem bereits beschriebenen Se_2Cl_2 tritt im bisher untersuchten Bereich des Phasendiagramms Se - Cl als einzige weitere im festen Zustand stabile Verbindung das $SeCl_4$ auf, dessen Schmelzpunkt auf Grund beginnender Zersetzung nur unter Druck zu 306 °C bestimmt werden konnte [13]. Wie frühere Röntgenpulveruntersuchungen zeigten [69], verhält sich das Tetrahalogenid im festen Zustand dimorph. Eine in Bezug auf das Phasendiagramm metastabile Modifikation β-$SeCl_4$ wird in der Regel bei der Abscheidung der Substanz aus der Gasphase gebildet und wandelt sich erst bei Temperaturen über 180 °C monotrop in das stabile α-$SeCl_4$ um. Die Kristallstruktur der β-Phase enthält tetramere Einheiten mit cubananalogem Aufbau und ist isotyp zum $TeCl_4$ [19,70]. Das gleiche Bauelement in zum Teil unterschiedlicher Packung tritt in den Kristallstrukturen des stabilen α- und metastabilen β-$SeBr_4$ [14] sowie des $TeBr_4$ [20] auf. Da aber wie im TeI_4 [21] auch eine andersartige Anordnung innerhalb der Tetrameren möglich ist, war es von Interesse, welches Bauelement in der stabilen Modifikation des $SeCl_4$ realisiert wird.

6.1.1 Präparation, Einkristallzucht und Diffraktometrie

Das Ausgangsmaterial für die Einkristallzucht von α-$SeCl_4$ wurde nach einem bereits beschriebenen Verfahren [71] aus den Elementen durch Überleiten von getrocknetem Chlorgas über erhitztes Selenpulver hergestellt. Nach Röntgenpulveruntersuchungen fällt es bei der abschließenden Sublimation phasenrein in der metastabilen Form β-$SeCl_4$ an.

Grundlegend für die leichte Sublimierbarkeit des $SeCl_4$ ist der Umstand, daß sich die Substanz bei Temperaturerhöhung auf Werte über 150 °C im zunehmenden Maße nach dem Gleichgewicht $SeCl_{4(s)} \rightleftharpoons SeCl_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ in gasförmige Produkte zersetzt [72]. Die Abscheidung des Feststoffes an kälterer Stelle erfolgt in der β-Form.

Zunächst wurde daher versucht, die Umwandlung in die α-Phase durch Temperaturerhöhung unter weitgehend kondensierten Bedingungen zu erreichen, indem mikrokristallines Material der β-Phase in Glasampullen mit Glasstempeln gleichen Durchmessers zusammengepreßt und in diesem Zustand mit möglichst geringem Gasraum eingeschlossen wurde. Die Ampullen wurden anschließend unter visueller Kontrolle jeweils Temperaturen von 190 , 160 und 120 °C ausgesetzt. Dabei kam es nach einer vorübergehenden bräunlichen Verfärbung zur Bildung von geringen Mengen einer hellen Flüssigkeit (chlorärmere Mischungen) und zum Wachstum von größeren gelblichen Kristallen, deren Bildung sich mit verminderter Geschwindigkeit im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur fortsetzte. Eine Röntgenpulveruntersuchung der erhaltenen Kristalle und des restlichen Pulvers zeigte aber in allen Fällen das Vorliegen wieder der metastabilen β-Phase an. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die verwendeten Temperaturbereiche nicht zur vollständigen monotropen Phasenumwandlung ausreichen. Ferner zeigt sich, daß einmal gebildete Zersetzungsprodukte auch bei Raumtemperatur nicht vollständig zurückreagieren, sondern über den verbleibenden geschlossenen Gasraum einen weiteren Stofftransport unter Bildung von kompakterem Kristallmaterial ermöglichen. Da die Temperatur dabei

wieder unterhalb des Umwandlungspunktes liegt, wird die β-Phase erneut quantitativ zurückgebildet.

Um nun die Temperatur der Abscheidungsfläche ausreichend zu erhöhen, wurde zu einem reinen Sublimationsexperiment wenig $SeCl_4$ unter Vakuum in einer großen Glasampulle eingeschlossen und in einem Heißluftstrom einem langsam steigenden Temperaturprogramm ausgesetzt. Die dazu verwendete Heizapparatur ist im Anhang (Kapitel 12.3) dargestellt und gestattet im Arbeitsteil eine visuelle Kontrolle der ablaufenden Vorgänge. Bei Temperaturen über 150 °C verfärbte sich der Gasraum in der Ampulle zunehmend bräunlich grün, und am kälteren Gefäßteil schied sich krustenförmig kristallines Material ab. Bei 200 °C wuchsen auf der bereits bestehenden Schicht bei sehr raschem Stofftransport nadelförmige Kristalle. Mit Erreichen von 210 °C befand sich die gesamte Substanz am kältesten Teil der Ampulle, und der Transport erfolgte bei einem Temperaturgefälle von ca. 15 bis 20 °C nur noch über den Ampullenquerschnitt. Zur Isolierung der gewonnenen nadelförmigen Kristalle wurde die Sublimationsampulle rasch abgekühlt und sofort (s.o.) unter Argon-Schutzgas geöffnet. Nach Röntgenpulveruntersuchungen bestehen diese Kristalle aus der α-Phase. Offensichtlich kommt es bei Temperaturen von 180 bis 190 °C zur Umwandlung des bereits vorliegenden kristallinen Materials und zum weiteren Wachstum in der stabilen Modifikation.

Die Phasenbeziehungen des $SeCl_4$ lassen sich nach diesen Ergebnissen und den bereits bekannten Zusammenhängen [13,69] schematisch wie in Abbildung 6.1 gezeigt zusammenfassen.

Geeignete Bruchstücke der Nadeln wurden unter Argon in Glaskapillaren eingeschlossen und röntgenographisch untersucht. Einkristallaufnahmen mit Weißenberg- und Buerger-Präzessions-Technik ergaben eine kubische Elementarzelle mit a = 1647 pm. Mit der Lauegruppe m3m und der einzigen systematischen Auslöschung h h l für l=2n+1 (und cyclischer Vertauschung) resultierten als mögliche Raumgruppen $P\bar{4}3n$ und P m3n . Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode

($CCl_4/CHBr_3$) lieferte den Wert 2.68(5) g/cm^3 (im Vergleich, β-$SeCl_4$: d_x = 2.69 g/cm^3 [71]). Hiermit ergaben sich als Inhalt der Elementarzelle 32 Formeleinheiten $SeCl_4$ bzw. bei Vorliegen von Tetrameren acht $[SeCl_4]_4$.

Nach Zentrierung von 15 hochindizierten Reflexen auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer konnte die Gitterkonstante mit 1643.3(2) pm genauer bestimmt werden.

Zur Datensammlung wurden alle Reflexe mit positiven Indizes (sechs asymmetrische Einheiten im reziproken Gitter) im Bereich bis 50 ° (2θ) mit MoKα-Strahlung vermessen. Die 4058 Einzelmessungen wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen und zu 735 unabhängigen Reflexen gemittelt, von denen 642 als beobachtet eingestuft wurden. In der Tabelle 6.1 werden die kristallographischen Daten und einige Meßbedingungen zusammengefaßt.

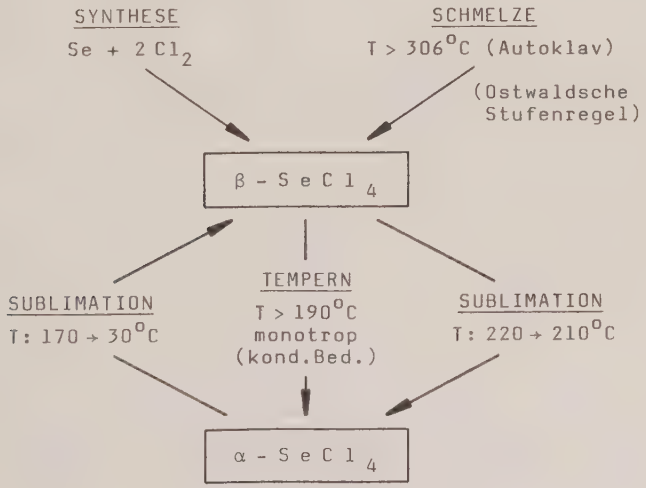


Abb. 6.1 : Darstellung und Umwandlungen des $SeCl_4$

Tab. 6.1 : Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung von α-$SeCl_4$

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P\bar{4}3n$
Gitterkonstante	$a = 1643.3(2)$
Zellvolumen	$V = 4438(1)\ 10^6\ pm^3$
Dichte	$d_{exp} = 2.68(5)\ g/cm^3$ $d_x = 2.64\ mg/mm^3$
Formeleinheiten ($SeCl_4$)/EZ	$Z = 32$
lin. Absorptionskoeff.	$\mu = 8.341\ mm^{-1}$
Meßtemperatur	$T_m = 25\ ^oC$
Meßbereich	$2\theta_{max} = 70^o$
Reflexe	$N = 4058$ $\bar{N} = 735$ $\bar{N}_o = 642$
Bewichtungsschema	$g = 0.03$
Extinktionskorrektur	$p = 0.00063(2)$
R, R_w	0.071, 0.063

6.1.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Strukturlösung (Programmsystem EXTL) gelang in der azentrischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit Hilfe eines "Trial and Error"-Verfahrens unter der wesentlichen Annahme, daß auch diese Struktur wie die der β-Modifikation aus cubananalogen tetrameren Einheiten aufgebaut ist und sich die 32 Selenatome auf eine 24-zählige allgemeine und eine achtzählige spezielle Position der Eigensymmetrie 3 (C_3) verteilen. Ferner mußten sich die acht Cubanmoleküle, die eine maximale Eigensymmetrie $\bar{4}3m$ (T_d) haben, um spezielle Lagen mit entsprechend erniedrigter Symmetrie anordnen. Als Lösungen wurden dazu letztlich die zweizählige Position 2a der Eigensymmetrie 23 (T) und die sechszählige Position 6d der Eigensymmetrie $\bar{4}$ (S_4) der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ gefunden.

Die Verfeinerung konvergierte bei anisotroper Behandlung

aller Atome und unter Berücksichtigung einer isotropen Extinktionskorrektur (Programmsystem SHELX) bei den in Tabelle 6.1 angegebenen R-Werten. Die abschließenden Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in der Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

Tab. 6.2: Atomkoordinaten und thermische Parameter in der Kristallstruktur von α-$SeCl_4$

Atom	x	y	z	B_{equ}
Se(11)	0.0893(1)	0.0893	0.0893	1.95(6)
Se(21)	0.0924(1)	0.4001(1)	0.3312(1)	2.18(8)
Cl(11)	0.0842(4)	0.2211(3)	0.0794(4)	3.9(3)
Cl(12)	0.0820(3)	0.0820	-0.0820	2.4(1)
Cl(21)	0.0982(4)	0.4000(4)	0.4629(3)	4.0(3)
Cl(22)	0.0780(4)	0.2709(3)	0.3191(4)	4.7(3)
Cl(23)	0.2225(3)	0.4014(4)	0.3162(4)	4.1(3)
Cl(24)	0.0747(3)	0.4163(3)	0.1646(3)	2.6(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Se(11)	1.95(6)	1.95	1.95	-0.19(6)	-0.19	-0.19
Se(21)	2.38(9)	1.91(8)	2.26(8)	0.26(6)	-0.44(7)	-0.07(6)
Cl(11)	4.1(3)	2.2(2)	5.3(3)	-0.6(2)	-0.4(3)	0.0(2)
Cl(12)	2.4(1)	2.4	2.4	-0.4(2)	0.4	0.4
Cl(21)	4.9(3)	5.0(3)	2.1(2)	-1.1(3)	-1.3(2)	0.2(2)
Cl(22)	6.0(4)	1.9(2)	6.2(4)	0.2(2)	-0.6(3)	0.3(2)
Cl(23)	2.4(2)	4.7(3)	5.2(3)	1.2(2)	-0.2(2)	-0.2(2)
Cl(24)	2.8(2)	2.5(2)	2.4(2)	0.2(6)	0.3(2)	-0.2(2)

6.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Wie bereits angedeutet, wird auch die stabile α-Modifikation des $SeCl_4$ aus tetrameren Einheiten $[SeCl_4]_4$ aufgebaut. Im Unterschied zur metastabilen Phase β-$SeCl_4$ werden diese Baueinheiten jedoch anders gepackt und verfügen jeweils über eine höhere kristallographische Eigensymmetrie. In Abbildung 6.2 sind die beiden kristallographisch unabhängigen

Molekülformen mit den entsprechenden Bindungsabständen dargestellt; die Bindungswinkel sind in Tabelle 6.3 gelistet.

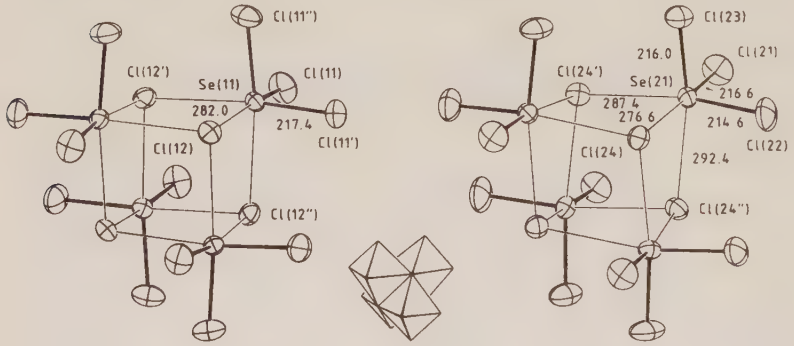


Abb. 6.2 : Kristallographisch unabhängige $[SeCl_4]_4$-Moleküle in der Kristallstruktur von α-$SeCl_4$ mit Bindungslängen in pm (Standardabweichungen ± 0.5 pm) ; links : Molekül 1, Eigensymmetrie $\bar{2}3$, rechts: Molekül 2, Eigensymmetrie $\bar{4}$ (die $\bar{4}$-Achse verläuft ungefähr parallel zu Se(21) - Cl(24) , Mitte : verkleinertes Molekül gleicher Orientierung in der Oktaederdarstellung wie sie in den folgenden Abbildungen verwendet wird .

Die maximale Eigensymmetrie $\bar{4}3m$ des idealen Cubans wird auch in der vorliegenden Struktur nicht realisiert. Eine Sorte der Tetrameren mit der Eigensymmetrie 23 (T) besetzt die Ecken und die Raummitte der Elementarzelle; die andere Sorte mit der Symmetrie $\bar{4}$ (S_4) ist paarig auf den Zellflächen angeordnet. Diese Anordnung der $[SeCl_4]_4$-Einheiten läßt sich mit der der Metallatome im β-Wolfram vergleichen. Die Abbildung 6.3 zeigt die Orientierung der Tetrameren bezüglich der Elementarzelle in einigen ausgewählten Projektionsrichtungen und unter Verwendung einer Oktaederdarstellung wie sie bereits in Abbildung 6.2 angedeutet wird.

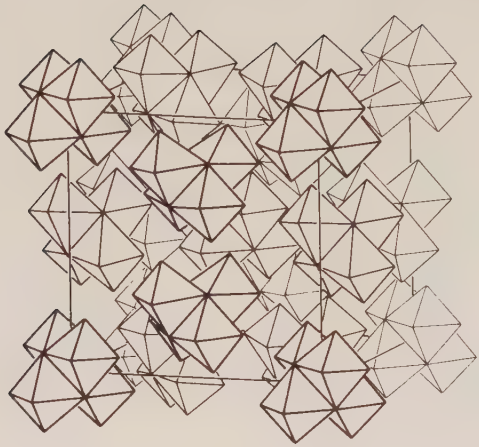
Tab. 6.3 : Bindungswinkel [°] in den tetrameren Molekülen von α-$SeCl_4$ (Standardabweichungen ±0.2 °) ; zu den Atombezeichnungen siehe Abbildung 6.2 .

Molekül 1 Symmetrie 23 (T)

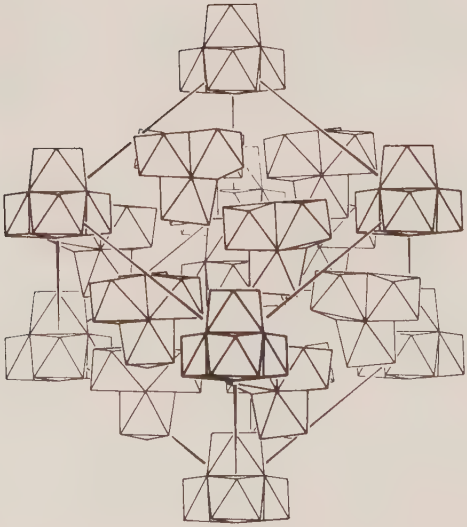
Cl(11) - Se(11) - Cl(11')	-	96.3
Cl(11) - Se(11) - Cl(12)	-	171.8
Cl(11) - Se(11) - Cl(12')	-	90.0
Cl(11) - Se(11) - Cl(12")	-	88.1
Se - Cl(12) - Se	-	94.8

Molekül 2 Symmetrie $\bar{4}$ (S_4)

Cl(21) - Se(21) - Cl(22)	-	95.6
Cl(21) - Se(21) - Cl(23)	-	95.6
Cl(22) - Se(21) - Cl(23)	-	96.1
Cl(21) - Se(21) - Cl(24)	-	173.5
Cl(21) - Se(21) - Cl(24')	-	88.8
Cl(21) - Se(21) - Cl(24")	-	91.2
Cl(22) - Se(21) - Cl(24)	-	89.5
Cl(22) - Se(21) - Cl(24')	-	170.0
Cl(22) - Se(21) - Cl(24")	-	91.9
Cl(23) - Se(21) - Cl(24)	-	87.9
Cl(23) - Se(21) - Cl(24')	-	92.5
Cl(23) - Se(21) - Cl(24")	-	169.0
Cl(24) - Se(21) - Cl(24')	-	85.6
Cl(24) - Se(21) - Cl(24")	-	84.6
Cl(24')- Se(21) - Cl(24")	-	79.0
Se(21) - Cl(24) - Se(21')	-	93.3
Se(21) - Cl(24) - Se(21")	-	94.4
Se(21')- Cl(24) - Se(21")	-	101.0

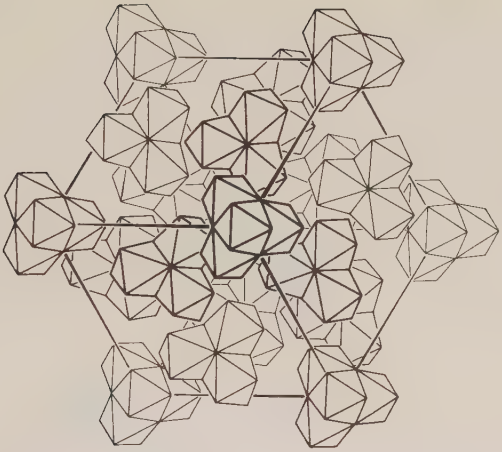


a)



b)

c)



d)

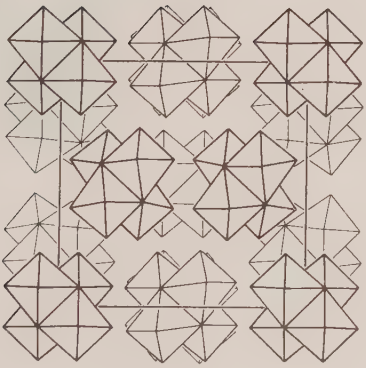


Abb. 6.3: Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von α-$SeCl_4$; Blickrichtungen:
a) allgemein
b) senkrecht auf eine Flächen- und eine Raumdiagonale
c) gegen eine Raumdiagonale
d) gegen eine kubische Achse

Im Unterschied zur metastabilen Modifikation läßt sich die Gesamtstruktur nicht mehr als verzerrt kubisch dichte Kugelpackung der Chloratome beschreiben (siehe auch Abb. 6.3-b). Aus dem Kalottenmodell der Abbildung 6.4 ist jedoch ersichtlich, daß eine solche Anordnung wohl noch in jedem einzelnen Molekül auf Grund seiner Cubanstruktur realisiert ist. In dieser Abbildung wird ebenfalls die vollständige Abschirmung der Selenatome durch die Halogenatome deutlich. Es kommt daher zu keinen weitreichenden Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen. Der kürzeste intermolekulare Kontakt zwischen Chloratomen beträgt 346.5(8) pm.

Abb. 6.4 :
$[SeCl_4]_4$-Molekül in Kalottendarstellung ; stark schattiert und fast vollständig verborgen : Selenatome.

In Tabelle 6.4 sind die bisher bekannten AX_4-Strukturen, die über einen cubananalogen molekularen Aufbau verfügen, mit einigen Kenndaten aufgelistet. Dabei wird nochmal deutlich, daß bei dem hier gefundenen neuen Strukturtyp die Moleküle die vergleichsweise höchste kristallographische Eigensymmetrie besitzen.

Ein interner Vergleich der mittleren Bindungslängen der beiden Modifikationen des $SeCl_4$ zeigt eine Übereinstimmung der Abstände terminal gebundener Chloratome und eine signifikante Verlängerung der verbrückenden Abstände.

Interpretiert man das Abstandsverhältnis zwischen terminalen und verbrückenden Bindungen als ungefähres Maß für den partiellen ionischen Charakter der Baueinheit [13], so ist dieser also in der vorliegenden Struktur stärker ausgeprägt, auch im Vergleich mit den übrigen Tetrahalogeniden der Tabelle 6.4 . Dem steht allerdings entgegen, daß bei Betrachtung der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den jeweils beteiligten Elementen gerade die Tellurhalogenide den höheren ionischen Charakter zeigen sollten.

Tab. 6.4 : Chalkogentetrahalogenide mit tetrameren Molekülen $[AX_4]_4$ vom Cubantyp ;
Z : Formeleinheiten AX_4 pro Elementarzelle,
r : gemittelte terminale (t) und verbrückende (v) Bindungslängen A-X in pm .

Verbindung	Eigensymmetrie	Raumgruppe	Z	r(t)	r(v)	$\frac{r(v)}{r(t)}$	Lit.
α-$SeCl_4$	23 und $\bar{4}$	$P\bar{4}3n$	32	216.2	284.6	1.32	d.Arb.
β-$SeCl_4$	2	C2/c	16	217.5	279.2	1.28	[13]
α-$SeBr_4$	3 und 3	P31c	16	236	298	1.26	[14]
β-$SeBr_4$	2	C2/c	16				[14]
$TeCl_4$	2	C2/c	16	231.1	292.2	1.27	[19]
$TeBr_4$	2	C2/c	16				[20]

6.2 Zur Struktur des SCl_4

Im Phasendiagramm Schwefel-Chlor (Abschnitt 3.2.2) verfügt die binäre Verbindung SCl_4 mit -34 °C über den höchsten Schmelzpunkt. Die als Feststoff weiße Substanz zersetzt sich nach dem Schmelzen bereits bei -31 °C in SCl_2 und Chlor. Nach spektroskopischen Untersuchungen [39] ist das feste SCl_4 von partiell ionischem Charakter und enthält Trichlorsulfoniumionen SCl_3^+ der Eigensymmetrie 3m (C_{3v}), die auch in anderen salzartigen Verbindungen wie zum Beispiel $[SCl_3^+][ICl_4^-]$ [73] und $[SCl_3^+][AsF_6^-]$ [74] bekannt sind.

Eigene Versuche der Einkristallzucht scheiterten bislang an einem extrem langsamen und mikrokristallinen, nadelförmigen Wachstum sowie der Zersetzlichkeit der Schmelze. Wie sich bei der nachträglichen Neubestimmung des Phasendiagramms herausstellte, dürfte die zum Chlor hin auftretende Phasenbreite ebenfalls eine störende Wirkung gehabt haben, denn es wurden auf Grund des Kenntnisstandes in [11] in der Regel chlorreichere Proben im Zuchtexperiment eingesetzt.

Wie bereits erwähnt (Abschnitt 3.2.2), wurde bei der SG-Untersuchung einer Mischung aus SCl_2 und Chlor mit einem Gesamtanteil von ca. 70 Atom-% Chlor ein Pulverliniensatz des SCl_4 erhalten, der dem des α-$SeCl_4$ ähnlich ist. Dieser läßt sich entsprechend kubisch indizieren, und es resultiert eine Gitterkonstante von a = 1576(4) pm. In der Abbildung 6.5 wird das experimentelle Pulverdiagramm einem berechneten (Programm LAZY PULVERIX) gegenübergestellt, das auf dieser Gitterkonstanten, den Atomformfaktoren für Schwefel und Chlor und den Atomkoordinaten der Struktur des α-$SeCl_4$ basiert. Obwohl die Größe der zugrunde liegenden primitiven Elementarzelle diesen Vergleich relativ unkritisch werden läßt, legt die Übereinstimmung nahe, daß die Struktur des SCl_4 isotyp zu der des α-$SeCl_4$ ist und somit ebenfalls aus Tetrameren $[SCl_4]_4$ aufgebaut wird.

Wie auch in der oben genannten Verbindung $[SCl_3^+][ICl_4^-]$ [73] erreichen die Schwefelatome im SCl_4 offensichtlich eine verzerrte 3+3-Koordination durch Halogenatome. Allerdings

deuten die veränderten Verhältnisse der Atomradien und die in [73] gefundenen Abstandswerte für terminale und verbrükkende Chloratome (198.8 pm , 311.5 pm) an, daß gegenüber den bisher bekannten Verbindungen vom Cubantyp (siehe Tab. 6.4) mit einer weiteren Verschiebung der Abstandsrelationen zu rechnen ist. Eine weitergehende Übertragung der Atomkoordinaten des α-$SeCl_4$ zur Berechnung von Bindungslängen und -winkeln im $[SCl_4]_4$-Molekül erscheint daher nicht sinnvoll.

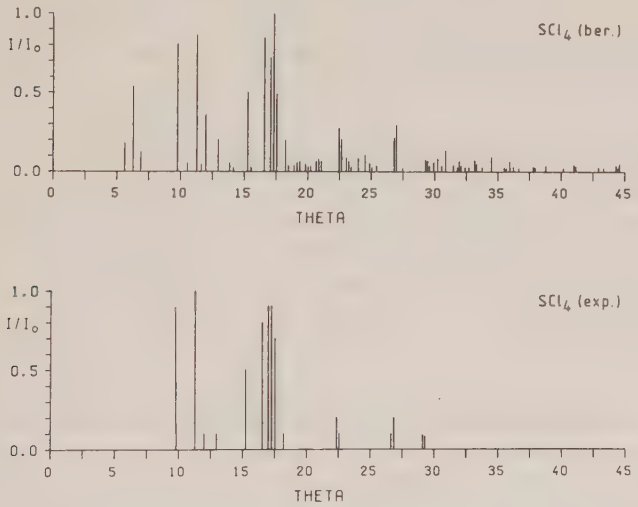


Abb. 6.5 : Pulverdiagramme des SCl_4 ;
exp.: experimentell ermittelt ;
ber.: mit den Atomkoordinaten des α-$SeCl_4$ und der Gitterkonstanten aus dem experimentellem Diagramm berechnet.

6.3 Zur Struktur des SF_4

Von den Kristallstrukturen der Chalkogentetrafluoride ist lediglich die des TeF_4 bekannt [75], in der TeF_5-Einheiten über Fluorbrücken verknüpft in eindimensional unendlichen Ketten angeordnet sind. Unter dem Einfluß der elektronegativen Fluoratome weicht diese Substanz damit von der sonst üblichen Tetramerenbildung ab. Die entsprechenden anderen Verbindungen SF_4 und SeF_4 besitzen im Gaszustand eine verzerrte ψ-trigonal bipyramidale Struktur [76,77] mit einer deutlichen Unterscheidung der äquatorialen und achsialen Bindungslängen, wobei die Halogenatome aber Austauschprozessen unterliegen.

Da für das feste SF_4 ebenfalls ein verbrückender Aufbau erwartet wird [78] und es mit Fluorakzeptoren wie BF_3, AsF_5, SbF_5 und PF_5 [79,80] zur Ausbildung von thermisch relativ beständigen Salzen des Trifluorsulfoniumions SF_3^+ kommen kann, sollte in einer Kristallstrukturanalyse geklärt werden, ob und ggf. in welcher Form die SF_4-Moleküle im Feststoff assoziiert sind.

6.3.1 Reinigung der Substanz, Kristallzucht und Diffraktometrie

Zu den folgenden Untersuchungen stand kommerziell erhältliches SF_4 (Baker, Lecture Bottle, 98 %) zur Verfügung, das als Verunreinigung hauptsächlich das Hydrolyseprodukt SOF_2 enthält. Die beiden Substanzen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr gleichen, lassen sich über das Addukt mit BF_3 trennen [81]. Das $SF_4 \cdot BF_3$ ist bei Raumtemperatur stabil. Das analoge $SOF_2 \cdot BF_3$ zerfällt jedoch bei $-40\,^{\circ}C$ in die gasförmigen Ausgangskomponenten [82]. Bei Reaktionen mit dem Gefäßmaterial von Glasapparaturen ebenfalls gebildetes SiF_4 bildet kein vergleichbares Addukt mit BF_3.

Zur Reinigung wurde eine Vakuumlinie aus Duranglas zunächst mit trockenem Stickstoff gespült, dann im Hochvakuum einer

Öldiffusionspumpe mehrfach ausgeheizt und mit Teilfüllungen von SF_4, die anschließend verworfen wurden, gespült. Die Apparatur wurde mit Teflonkegelhähnen abgedichtet, und die Schliffverbindungen waren mit Kel-F-Fett behandelt. Zur Darstellung der Addukte wurde nun ein definiertes Volumen des verunreinigten SF_4 in einer Vorlage eingefroren und anschließend BF_3 (Merck, 96.5 %) im Überschuß aufkondensiert. Beim vorsichtigen Aufwärmen auf Raumtemperatur bildete sich das feste $SF_4 \cdot BF_3$-Addukt. Die gasförmigen Verunreinigungen und überschüssiges BF_3 konnten dann durch kurzzeitiges Evakuieren abgezogen werden.

Aus dem Addukt kann das SF_4 durch Umsatz mit stärkeren Fluordonatoren wie zum Beispiel NaF oder KF, die mit BF_3 wesentlich stabilere Salze MBF_4 bilden, wieder freigesetzt werden [81-83]. Aus eigenen Vorversuchen war jedoch bekannt, daß bei komerziellem NaF (KF) zu dieser Reaktion Temperaturen von mindestens 300 °C nötig sind. Da in diesem Temperaturbereich mit einem erheblichen Angriff der Glasoberfläche zu rechnen ist, erfolgte diese Umsetzung in einem Edelstahlrohr.

Im einzelnen war dazu das das Addukt enthaltende Gefäß über ein mit wasserfreiem NaF gefülltes Edelstahlrohr von 5 mm Innendurchmesser und 400 mm Länge mit einer weiteren Vorlage verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Alle Gefäße waren zu Beginn evakuiert und das Edelstahlrohr mit einem Heizgebläse auf 350 °C gebracht worden. Zum Substanztransport, der mehrere Stunden benötigte, wurde lediglich der Eigendampfdruck des Adduktes bei Raumtemperatur ausgenutzt.

Das so freigesetzte SF_4 konnte anschließend in Lindemann-Kapillaren umkondensiert und durch Abschmelzen eingeschlossen werden. Eine zur Charakterisierung vorgenommene SG-Untersuchung zeigte im Bereich von -160 bis -145 °C die Linien der im folgenden beschriebenen fehlgeordneten Struktur. Es wurde keine Umwandlung zu einem linienreicheren Liniensatz einer geordneten Phase beobachtet. Allerdings finden sich ebenfalls Pulverlinien, die dem SiF_4 und SOF_2 (siehe Teil 7 und Kap. 12.1 und 12.2) zugeordnet werden müssen. Eine Reaktion mit

eindiffundierter Feuchtigkeit oder wahrscheinlicher mit dem Wandmaterial der Glaskapillaren kann daher nicht ausgeschlossen werden. Wird das Tetrafluorid in kondensierter Form in Duranampullen eingeschmolzen bei Raumtemperatur aufbewahrt, kommt es ebenfalls zu Wandreaktionen, denn im Verlaufe von ein bis zwei Wochen treten die nadelförmigen Kristalle des $SF_4 \cdot BF_3$-Adduktes in der Flüssigkeit auf, und das Glas wird getrübt.

Die Zucht eines geeigneten Einkristalls gelang bei einer Temperatur von $-135\,^{o}C$ mit Hilfe eines langsamen Zonenschmelzverfahrens. Die Energiezufuhr erfolgte dabei mit fokussierter Lichtstrahlung. Die Bestimmung der Gitterkonstanten führte zu einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle mit $a = 676.1(5)\,pm$. Das Erscheinungsbild von photographischen Achsenaufnahmen machte durch einen raschen Intensitätsabfall der Reflexe zu höheren Beugungsordnungen bereits deutlich, daß eine stark fehlgeordnete Struktur vorlag. Die Meßbedingungen und die Anzahl der im Bereich für positive und negative h und k und für positive l vermessenen und nach Mittelung resultierenden Reflexe sind in Tabelle 6.5 angegeben.

Tab. 6.5 : Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung von SF_4

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	F m3m
Gitterkonstante bei T_m	$a = 676.1(5)\,pm$
Zellvolumen	$V = 309.1(4)\ 10^6\,pm^3$
Dichte	$d_x = 2.32\ mg/mm^3$
Formeleinheiten (SF_4) / EZ	$Z = 4$
lin. Absorptionskoeff.	$\mu = 0.95\ mm^{-1}$
Meßtemperatur	$T_m = -135\,^{o}C$
Meßbereich	$2\theta_{max} = 40^{o}$
Reflexe	$N = 730$
	$\bar{N} = 21$
	$\bar{N}_o = 17$
Bewichtungsschema	$g = 0.0$
R, R_w, R', R_w'	0.010, 0.012, 0.011, 0.012

6.3.2 Strukturbestimmung und Diskussion

Unter der Annahme von vier Formeleinheiten SF_4 pro Elementarzelle resultiert mit dem relativ kleinen Zellvolumen eine sinnvolle Dichte von 2.32 mg/mm^3. Da im Datensatz nur die systematischen Auslöschungen vorkommen, die auf der Flächenzentrierung beruhen, verbleiben als mögliche Raumgruppen im kubischen Kristallsystem die Aufstellungen F m3m, F m3 und azentrisch F $\bar{4}$3m, F 23 und F 432. Eine relativ sinnvolle Beschreibung gelingt lediglich in der höchstsymmetrischen Raumgruppe F m3m. Aus den Lösungen der Patterson-Funktion folgt die Besetzung der Punktlage 4a mit dem Schwefelatom und der Punktlage 96j mit 1/6 eines Fluoratoms als Beschreibungsmöglichkeit für die vorliegende Fehlordnung. Die Verfeinerung (Programmsystem EXTL) mit dieser der Stöchiometrie SF_4 entsprechenden Lagebesetzung konvergierte bei anisotroper Behandlung des Fluoratoms bei einem R-Wert von 0.013. Die Entfernung eines mit Meßfehlern behafteten Reflexes führte zu einem Wert von 0.010. Bei der Größenordnung dieser Werte ist allerdings der geringe Grad der Überbestimmung zu berücksichtigen. Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 6.6 gelistet.

Tab. 6.6 : Atomkoordinaten und thermische Parameter in der fehlgeordneten Kristallstruktur von SF_4

Atom	x	y	z	B_{equ}
S	0.0	0.0	0.0	15.5(2)
F	0.0	0.079(1)	0.186(1)	20.0(7)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F	24.7(9)	17.2(9)	18.1(4)	0.0	0.0	-2.8(5)

Diese Beschreibung entspricht einer sechsfachen Orientierungsfehlordnung der SF_4-Moleküle, die mit ihren Schwerpunkten die Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle besetzen. Die Anordnung der Fluoratome um die Schwefelatome entspricht formal einem an den Ecken abgestumpften Oktaeder. Unter

Berücksichtigung der extremen thermischen Parameter muß die Verteilung der Fluoratome jedoch tatsächlich als nahezu kugelschalenförmig angesehen werden. Der extreme B-Wert auch des Schwefelatoms spiegelt die Tatsache wider, daß durch die Fixierung auf die Ursprungslage nicht die reale Schwefelposition beschrieben wird. Da der Schwerpunkt eines verzerrt trigonal bipyramidalen SF_4-Moleküls nicht mit dem Zentralatom zusammenfällt, müssen die Schwefelatome in der Kristallstruktur ebenfalls eine den Fluoratomen entsprechende Fehlordnung zeigen. Die relativ kleinen Verschiebungen der Atomkoordinaten lassen sich jedoch in der Verfeinerung nicht beschreiben. Da aus den sich überlagernden fehlgeordneten Positionen das Bild eines zusammenhängenden einzelnen Moleküls nicht eindeutig und genau rekonstruiert werden kann, ist auch ein Vergleich mit bereits bekannten Moleküldaten des gasförmigen SF_4 [76,84] unmöglich. Die hier gefundene S-F-Bindungslänge von 1366 pm erscheint durch die Fehlordnung verkürzt.

Als mögliche Aussage bleibt jedoch festzuhalten, daß es zumindest in dieser Phase nicht zur Ausbildung von fluorverbrückten Assoziaten kommt. In dem zugänglichen Temperaturbereich, der bei den vorhandenen Tieftemperatureinrichtungen bis minimal -170 °C reicht, ist es bisher nicht gelungen, eine geordnete kristalline Phase der Verbindung zu erhalten. Die nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen postulierte Kristallstruktur [78] kann daher nicht bestätigt werden. Die vorliegende Fehlordnung muß als statisch eingestuft werden. Dynamische intramolekulare Austauschprozesse der Fluoratome scheiden bei den tiefen Meßtemperaturen aus, da bei NMR-Untersuchungen [85,86] eine Koaleszenztemperatur von ca. 20 °C bzw. eine Feinaufspaltung der Fluorsignale bei -60°C gefunden wird. Ein sogenanntes plastisches Verhalten [87,88] kann ebenfalls nicht als Erklärung dienen. SF_4-Moleküle besitzen ein Dipolmoment und verfügen nicht über die globulare Struktur, die eine Voraussetzung für eine plastische Phase ist. Selbst das vergleichsweise isotropere SiF_4 (siehe Kap. 12.1) tritt nur in einer geordneten Struktur auf.

7. Kristallstruktur des SOF_2

Die Reaktivität des Schwefeltetrafluorids gegenüber Sauerstoffunktionen, insbesondere die Hydrolyseempfindlichkeit, machen seine Handhabung in Glasapparaturen problematisch. Sie gelingt in der Regel nur bei vollständiger Trocknung der Glasoberflächen. Sind Spuren von Restfeuchte vorhanden, so kommt es nach folgenden Reaktionen

$$2\ SF_4 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ SOF_2 + 4\ HF$$

$$4\ HF + SiO_2 \rightarrow 2\ H_2O + SiF_4$$

zu einem Angriff des Glases und vollständigem Umsatz des SF_4, da diese Reaktionen cyclisch ablaufen können.

Bei einem Experiment zur Reindarstellung des SF_4 muß es aus ungeklärten Gründen zu einem Feuchtigkeitseinbruch gekommen sein. Die dabei abgefüllten Proben zeigten in SG- und DTA-Untersuchungen ein zweiphasiges Verhalten mit einer tiefer und einer höher schmelzenden Komponente. Wie die Einkristallstrukturanalysen dieser beiden Substanzen bewiesen, handelte es sich um die Reaktionsprodukte SOF_2 und SiF_4 der obigen Gleichungen. Über die Ergebnisse dieser Strukturbestimmungen wird in diesem Teil und dem Kapitel 12.1 berichtet.

Im Thionylfluorid SOF_2, das nach Mikrowellenuntersuchungen [89,90] eine pyramidale Molekülstruktur mit der Eigensymmetrie m (C_s) besitzt, liegt der Schwefel wie im SF_4 in der formalen Oxidationsstufe +4 vor. Mit seiner formelmäßigen Anordnung $A'=AX_2$ ($O=SF_2$), die in dieser Form bereits bei den Verbindungen A_2X_2 in Betracht kam, und dem Sauerstoff ebenfalls als Element der 6. Hauptgruppe reiht es sich ergänzend in die bisher diskutierten Verbindungsklassen ein.

7.1 Einkristallzucht und Diffraktometrie

Bei ersten Versuchen der Einkristallzucht mit vermeintlichem SF_4 trat in der Glaskapillare bereits bei Temperaturen oberhalb von -100 °C ein Feststoff innerhalb der einkondensierten Flüssigkeit auf. Durch Aufheizen des

Kaltgasstromes mit einem Heizdraht um ca. 40 °C und langsames Absenken der Heizzone konnte eine Stofftrennung innerhalb der Probe bewirkt werden. Der Feststoff kristallisierte dabei in der Röhrchenspitze in einkristalliner Form aus und erwies sich als SiF_4 (siehe Kapitel 12.1). Die verbleibende Flüssigkeit wurde durch weiteres Abkühlen auf -137 °C ebenfalls verfestigt und bei einem Zonenschmelzverfahren in einen Einkristall überführt, dessen Qualität zu einer weiteren Vermessung ausreichte.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten ergab eine monokline Gittermetrik und bestätigte damit das Vorliegen einer weiteren Phase. Zur genaueren Charakterisierung wurde im Bereich bis $2\theta = 50^{o}$ ein Satz symmetrieunabhängiger Reflexe mit relativ hoher Meßgeschwindigkeit vermessen. Nach Bestimmmung der systematischen Auslöschungen innerhalb der gewonnenen Daten konnte die Raumgruppe eindeutig als $P\,2_1/c$ festgelegt werden. Die Angaben zur Kristallographie und zu den Meßbedingungen sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Tab. 7.1 : Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung von SOF_2

Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten bei T_m	a = 524.7(1)
	b = 704.9(2)
	c = 1449.3(4)
	β = 97.20(2)°
Zellvolumen	V = 531.8(3) $10^6 pm^3$
Dichte	d_x = 2.15 mg/mm^3
Formeleinheiten (SOF_2)/EZ	Z = 8
lin. Absorptionskoeff.	μ = 0.99 mm^{-1}
Meßtemperatur	T_m = -137 °C
Meßbereich	$2\theta_{max}$ = 50°
Reflexe	N = 1134
	$\bar{N}$ = 928
	$\bar{N}_o$ = 820
Bewichtungsschema	g = 0.01
R, R_w, R', R_w'	0.030, 0.040, 0.036, 0.041

7.2 Strukturbestimmung und Verfeinerung

Da zu Beginn der Strukturlösung die Gemischnatur der Substanz noch nicht vollständig bekannt war, wurde zunächst angenommen, daß es sich um SF_4 handelt, und nur das bereits bestimmte SiF_4 als größere Verunreinigung der Probe angesehen. Unter dieser Annahme ergab sich mit acht Formeleinheiten SF_4 eine sinnvolle Dichte von 2.70 mg/mm^3, und es galt somit, in der Raumgruppe $P2_1/c$ die Atomlagen von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen zu bestimmen. Mit Hilfe von Direktmethoden (Programm MULTAN) wurden die Positionen der Schwefelatome und je drei weiterer Fluoratome festgelegt, die eine plausible Umgebung der Schwefelatome bildeten. Da jedoch eine mit diesen Atomen phasierte Differenz-Fouriersynthese keine weiteren als Atome interpretierbaren Maxima zeigte und eine isotrope Verfeinerung bei einem R-Wert von 0.072 konvergierte, wurde deutlich, daß das Modell zumindest bezüglich der Anzahl der Atome bereits vollständig war. Die resultierende Molekülgeometrie entsprach SOF_2-Molekülen. Die Sauerstoffatome konnten über einen Vergleich der Bindungslängen und thermischen Parameter identifiziert werden.

Die Verfeinerung (Programmsystem EXTL) des entsprechend umgestellten Strukturmodells konvergierte bei anisotroper Behandlung aller Atome und nach Eliminierung von sechs offensichtlich durch Extinktion verfälschten Reflexen bei einem R-Wert von 0.030 . Die resultierenden Atomkoordinaten und thermischen Parameter sind in der Tabelle 7.2 zusammengestellt.

7.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle SOF_2 besitzen die erwartete pyramidale Struktur. In Abbildung 7.1 ist die Molekülgeometrie mit den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln dargestellt. Vergleichbare intramolekulare Werte sind innerhalb der Signifikanzgrenzen gleich.

Tab. 7.2 : Atomkoordinaten und thermische Parameter in der Kristallstruktur von SOF_2

Atom	x	y	z	B_{equ}
S(1)	0.0472(1)	0.3395(1)	0.36333(4)	2.11(2)
S(2)	0.4649(1)	0.2772(1)	0.14903(5)	2.17(2)
O(1)	0.0273(4)	0.5298(3)	0.3324(1)	2.94(5)
O(2)	0.5061(4)	0.3028(3)	0.2468(1)	3.10(6)
F(11)	-0.1350(3)	0.3242(3)	0.4411(1)	3.31(5)
F(12)	0.2972(3)	0.3331(3)	0.4358(1)	3.20(5)
F(21)	0.2324(3)	0.4090(3)	0.1133(1)	3.59(5)
F(22)	0.6639(4)	0.4105(3)	0.1089(1)	3.83(5)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	2.05(3)	2.32(3)	1.97(3)	-0.03(2)	0.25(2)	-0.30(2)
S(2)	1.93(3)	2.21(3)	2.37(3)	0.04(2)	0.22(2)	-0.38(2)
O(1)	2.68(9)	2.64(9)	3.43(10)	0.05(8)	0.18(8)	0.51(7)
O(2)	2.97(9)	4.03(11)	2.26(8)	-0.02(8)	0.21(7)	-0.61(8)
F(11)	2.89(8)	4.35(9)	2.91(8)	-0.60(7)	1.22(7)	-0.23(7)
F(12)	2.49(8)	4.25(9)	2.69(7)	0.26(7)	-0.31(6)	0.19(6)
F(21)	2.68(8)	3.77(9)	4.18(9)	0.88(7)	-0.20(7)	-0.02(7)
F(22)	3.22(9)	3.99(10)	4.54(9)	-0.53(7)	1.55(7)	0.43(7)

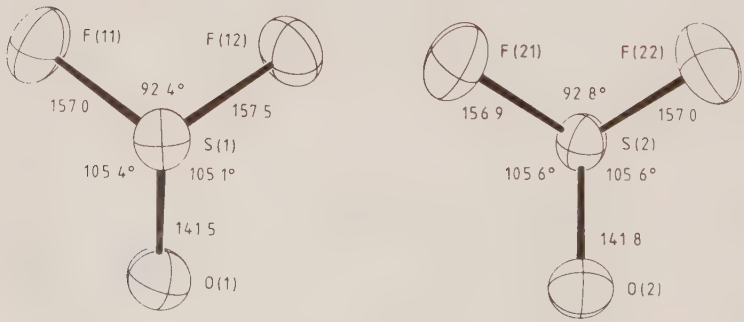


Abb. 7.1 : Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Kristallstruktur von SOF_2 ; (Standardabweichungen : ±0.2 pm und ±0.1 °)

Eine Korrelation mit Strukturdaten aus Mikrowellen- [89,90] und Elektronenbeugungsuntersuchungen [91] am gasförmigen SOF_2 zeigt eine Übereinstimmung der Bindungslängen zwischen den Schwefel- und Sauerstoffatomen und der Winkel F-S-F (141.59(6) pm, 92.79(4) ^{o} [90]). Die Abstände zu den Fluoratomen und die Winkel O-S-F sind im festen Zustand signifikant verkleinert (158.68(4) pm, 106.66(6) ^{o} [90]).

Die Anordnung der Moleküle bezüglich der Elementarzelle wird in der Stereoabbildung 7.2 deutlich. Darin werden vier S···O-Kontakte zwischen 312.0 und 310.7 pm, die als einzige intermolekulare Abstände unterhalb der Summe der entsprechenden van der Waals-Radien (325 pm) liegen, durch dünne Verbindungslinien gekennzeichnet. Diese führen zu einer zweidimensional unendlichen Verknüpfung parallel zur ab-Ebene. Die gebildeten Schichten, die dabei aus verzerrten Sechsringen in sesselähnlicher Konformation aufgebaut sind, erscheinen in sich stark gefaltet.

Wie in Abbildung 7.3 für beide Moleküle dargestellt, resultiert für die Schwefelatome in dieser Packung je eine

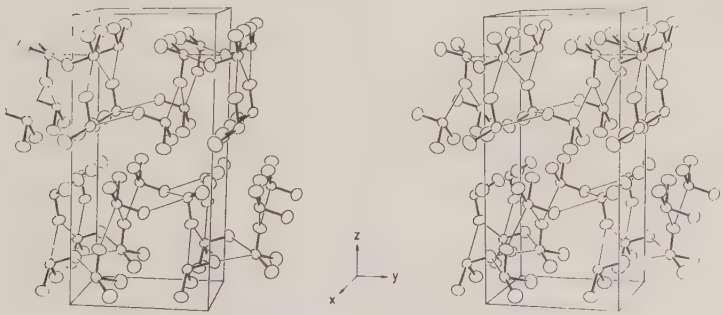


Abb. 7.2 : Stereoskopische Darstellung der Molekülanordnung in der Kristallstruktur des SOF_2 ; dünne Verbindungslinien kennzeichnen intermolekulare S···O-Abstände (siehe Text).

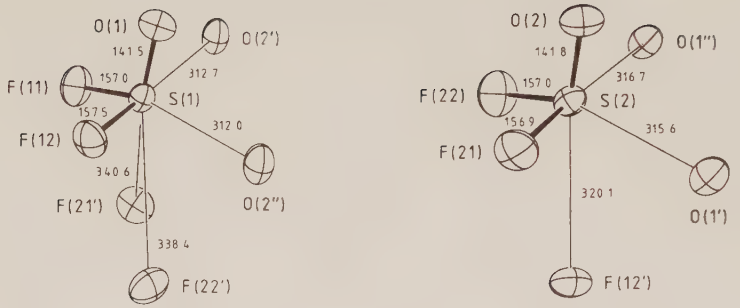


Abb. 7.3 : Nähere Umgebung der beiden unabhängigen SOF_2-Moleküle in der Kristallstruktur; interatomare Winkel sind in Tabelle 7.3 angegeben; (Standardabweichungen: ±0.2 pm).

verzerrte pyramidale Umgebung mit dem kovalent gebundenen Sauerstoffatom in der Pyramidenspitze und dem Schwefelatom in etwa in der Basisfläche. Als weitere Atome in der Umgebung der Schwefelatome sind nahe Fluoratome von Nachbarmolekülen eingezeichnet, deren Abstände von den Schwefelatomen jedoch größer oder gleich der entsprechenden van der Waals-Radiensumme von 320 pm sind. Alle interatomaren Winkel sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Die Kristallstruktur des $SeOF_2$ ist, wenn auch mit viel geringerer Genauigkeit, bereits bekannt [92]. Obwohl keine Isotypie besteht, lassen sich einige gemeinsame Merkmale aufzeigen. Der Vergleich der Moleküldaten zeigt die zu erwartende Verlängerung der Bindungslängen und eine Verkleinerung der Bindungswinkel.

(Se-O : 162(3) pm ; Se-F : 168(2) , 172(2) pm ;
$\sphericalangle$ F-Se-F : 88(2) ^{o} ; $\sphericalangle$ O-Se-F : 102(1) ^{o} , 97(1) ^{o} [92])

In der Kristallstruktur erfolgt beim Selenderivat eine vergleichbare Schichtenverknüpfung, die allerdings weniger stark gefaltet ist. Die entsprechenden intermolekularen Kontakte unterschreiten die Summe der van der Waalsschen Werte aber um bis zu 21 Prozent (Se···O) und erlangen damit die Bedeutung einer koordinativen Wechselwirkung.

Tab. 7.3 : Interatomare Winkel [°] zur Abbildung 7.3
(Standardabweichungen maximal ±0.1°)

Winkel am Schwefelatom (1)		Winkel am Schwefelatom (2)	
O(1) -S(1)-F(11)	105.4	O(2) -S(2)-F(21)	105.6
O(1) -S(1)-F(12)	105.1	O(2) -S(2)-F(22)	105.6
O(1) -S(1)-O(2')	83.2	O(2) -S(2)-O(1')	90.5
O(1) -S(1)-O(2")	86.5	O(2) -S(2)-O(1")	87.9
O(1) -S(1)-F(21')	149.4	O(2) -S(2)-F(12')	167.0
O(1) -S(1)-F(22')	154.1	F(21)-S(2)-F(22)	92.8
F(11)-S(1)-F(12)	92.9	F(21)-S(2)-O(1')	75.2
F(11)-S(1)-O(2')	77.8	F(21)-S(2)-O(1")	164.8
F(11)-S(1)-O(2")	164.4	F(21)-S(2)-F(12')	73.5
F(11)-S(1)-F(21')	63.8	F(22)-S(2)-O(1')	162.2
F(11)-S(1)-F(22')	99.1	F(22)-S(2)-O(1")	76.7
F(12)-S(1)-O(2')	169.0	F(22)-S(2)-F(12')	84.5
F(12)-S(1)-O(2")	74.0	O(1')-S(2)-O(1")	112.2
F(12)-S(1)-F(21')	104.0	O(1')-S(2)-F(12')	79.6
F(12)-S(1)-F(22')	64.7	O(1")-S(2)-F(12')	94.3
O(2')-S(1)-O(2")	114.3		
O(2')-S(1)-F(21')	66.8		
O(2')-S(1)-F(22')	110.7		
O(2")-S(1)-F(21')	110.6		
O(2")-S(1)-F(22')	68.0		
F(21')-S(1)-F(22')	52.0		

Für die Selenatome resultiert eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die gegenüber der des SOF_2 aber erheblich idealer ausfällt. Damit wird im Unterschied zu den bisher diskutierten Strukturen, in denen sich Schwefel und Selen überaus ähnlich verhalten, hier der Übergang zum metallischeren Verhalten des schwereren Gruppenhomologen besonders deutlich.
In diesem Zusammenhang bleibt von Interesse, ob sich dieser Trend in den Kristallstrukturen der ebenfalls bekannten Chlor- und Bromderivate bestätigt und fortsetzt.

8. Vergleichende Betrachtungen und Ausblick

Die in dieser Arbeit bestimmten Strukturen erweitern das strukturelle Bild der binären Chalkogenhalogenide für die Elemente von der dritten Periode des PSE ab.

Da von den Chloriden des Schwefels und Selens die umfangreichsten Informationen vorliegen, erscheint es an dieser Stelle angebracht, einen Vergleich der Bindungsparameter bei unterschiedlichen Oxidationsstufen der Chalkogenatome vorzunehmen. Dazu sind allerdings zwei Annahmen notwendig. Zum einen soll die Kristallstruktur der Verbindung SCl_7I ($[SCl_3^+][ICl_4^-]$) bezüglich der Bindungsverhältnisse am Schwefelatom als repräsentativ für das noch nicht strukturanalysierte SCl_4 (wahrscheinlich $[SCl_4]_4$) gelten, und zum anderen werden die Daten aus Elektronenbeugungsuntersuchungen am gasförmigen $SeCl_2$ herangezogen, das im festen Zustand nicht existiert. Der letztere Ersatz erscheint auf Grund der beim SCl_2 gefundenen weitgehenden Unabhängigkeit der Molekülstruktur vom Aggregatzustand (siehe Kapitel 5.3) gerechtfertigt. In Tabelle 8.1 werden einige zum Teil gemittelte intra- und intermolekulare Bindungsgrößen zusammengestellt.

Tab. 8.1 : Gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie kurze intermolekulare Abstände in Chloriden von Schwefel und Selen

Substanz	A - X	∢ A-A-X (X-A-X)	A···X	X···X	Lit.
S_2Cl_2	207.15	106.88	337.48	344.1	d.Arb.
SCl_2	201.4	102.41	337.69	346.36	d.Arb.
$[SCl_3^+][ICl_4^-]$	198.88	101.3	(309.7)	(313.5)	[73]
Se_2Cl_2	220.4	104.32	331.9	344.9	d.Arb.
$SeCl_2$	215.7	99.6	-	-	[93]
α - $[SeCl_4]_4$	216.6 (terminale Cl-Atome)	96.03	(233.7)	346.5	d.Arb.

Die deutlichste Verkürzung des direkten Bindungsabstands zum Chlor erfolgt beim Übergang von den Subhalogeniden A_2X_2 zu den Verbindungen der höheren Oxidationsstufen. Lediglich beim Schwefel tritt durch die Bildung des Ions SCl_3^+ eine weitere Verkürzung ein, während die entsprechenden Se-Cl-Abstände im Se_2Cl_2 und α-$[SeCl_4]_4$ innerhalb der Signifikanzgrenzen gleich sind. Letzteres gilt auch für die nicht in die Tabelle aufgenommenen Bromide α-Se_2Br_2 und α-$[SeBr_4]_4$ (Se-Br : 235.7 bzw. 236 pm [23,14]). Die jeweils abnehmenden Bindungswinkel am Chalkogenatom finden ihre Ursache naturgemäß in der aufsteigenden Bindungsordnung. Beim Selen wird jedoch zusätzlich die Bevorzugung der verzerrt oktaedrischen Umgebung indirekt deutlich.

Die jeweils kürzesten gefundenen intermolekularen Abstände A···X sind einander sehr ähnlich. Dabei sind allerdings die Werte des SCl_3^+ und $[SeCl_4]_4$ auszuklammern, da sie durch die partiell ionische Assoziation weiter verkürzt werden und in diesem Sinne nicht mehr als intermolekular zu bezeichnen sind. Auf den im Vergleich zu den entsprechenden Summen der van der Waals-Radien kleiner gefundenen Abstand im Se_2Cl_2 wurde bereits hingewiesen (siehe Kapitel 4.3).

In den Kristallstrukturen kommt es zur Ausbildung von Bauzusammenhängen, die häufig durch Halogenatome begrenzt und über diese weiter gestapelt werden. Die dabei resultierenden kürzesten intermolekularen Kontakte zwischen den Chloratomen fallen relativ gleich aus. Da auch bei den nicht aufgeführten Bromiden S_2Br_2 und α-Se_2Br_2 ähnliche Verhältnisse bestehen (X···X : 354.02 bzw. 354.7 pm), kann man davon ausgehen, daß diese Abstände für die Halogenatome bei ähnlichen Bindungsverhältnissen auch in anderen Substanzen zu erwarten sind. In den Elementstrukturen von Chlor und Brom variieren die intermolekularen Abstände in den Bereichen von 332 bis 397 pm bzw. von 331 bis 414 pm [40].

Zu einer vollständigen Beschreibung dieses Teilgebietes sind in erster Linie noch die Strukturbestimmungen des SCl_3 und SCl_4 notwendig. Im Falle des SCl_3 gilt es die Bindungsverhältnisse aufzuklären, die zu diesem bisher einmaligen

Formeltyp führen. Beim SCl_4 könnte die Kristallstrukturbestimmung den erhaltenen Hinweis auf Isotypie zum α-$SeCl_4$ bestätigen und in diesem Falle eine Aussage darüber liefern, welche Relation zwischen den Abständen von terminal und verbrückend gebundenen Chloratomen in dieser Verbindung besteht und ob sich damit der innerhalb der übrigen cubananlogen Moleküle gefundene Trend weiter fortsetzt (siehe Abschnitt 6.1.3).

Versuche zur Einkristallzucht und damit zur Strukturaufklärung der metastabilen Phasen des SCl_2 und S_2Cl_2 erscheinen zum heutigen Zeitpunkt nicht sehr aussichtsreich. Ähnliches gilt auch für die kettenförmigen Verbindungen des Typs S_nX_2, deren etwaiger Existenznachweis in den binären Schmelzdiagrammen bei den gegebenen niedrigen Temperaturen erhebliche Zeit zur Gleichgewichtseinstellung erfordern würde.

Erweiterungsmöglichkeiten für dieses Untersuchungsgebiet ergeben sich unter verschiedenen Gesichtspunkten.
Der naheliegendste Weg wäre die Ausdehnung auf die Chalkogen-Fluor-Systeme. In diesen sind eine Reihe von Verbindungen bekannt [94] und im festen Zustand zu erwarten, die in ihrem Erscheinungsbild durch die elektronegativen Eigenschaften des Fluors von den hier beschriebenen abweichen. Als Beispiele seien nur die extrem stabilen Verbindungen AF_6, die stabilere Thiothionylform $S{=}SF_2$ und das vom allgemein tetrameren Verhalten abweichende TeF_4 genannt.

Wie der Vergleich der Strukturen des SOF_2 und $SeOF_2$ zeigte (siehe Kapitel 7.3), tritt bereits durch Einbeziehung des Sauerstoffs und der damit verbundenen Doppelbindungsanteile eine differenziertere Abstufung zwischen den Koordinationssphären von Schwefel und von Selen ein. Aus den Strukturanalysen der entsprechenden anderen Halogenide sollte ein abgerundeteres Bild derartiger Wechselwirkungen und Übergänge resultieren. Unter ähnlichen Gesichtspunkten könnten auch die Oxihalogenide der höheren Oxidationstufen in die Systematik einbezogen werden.

9. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Kenntnisstand über die Feststoffphasen der Chalkogenhalogenide, insbesondere der Chloride und Bromide des Schwefels und Selens, zu erweitern.

Im Rahmen einer Neubestimmung des Schmelzdiagramms des binären Systems Schwefel-Chlor konnte im Teilsystem von 40 bis 100 Atom-% Chlor die Existenz der Verbindungen S_2Cl_2, SCl_2, SCl_3 und SCl_4 mit Hilfe von DTA- und Röntgenpulveruntersuchungen nachgewiesen werden. S_2Cl_2 und SCl_2 verhalten sich dimorph; die jeweils in bezug auf das Phasendiagramm stabilen Modifikationen schmelzen bei -80 °C (kongruent) bzw. bei -125 °C (inkongruent). Die Verbindung mit der Zusammensetzung SCl_3 schmilzt bei -75 °C (inkongruent) und ist vermutlich ein 1:1-Addukt aus SCl_2 und SCl_4. Das SCl_4, das sich oberhalb seines Schmelzpunktes von -34 °C (kongruent) rasch zersetzt, besitzt zur chlorreichen Seite eine Phasenbreite, die maximal (bei ca. -103 °C) bis zur Zusammensetzung des formalen "SCl_6" reicht. Es ist nach Röntgenpulveruntersuchungen isotyp zum α-$SeCl_4$ (s.u.) und wird somit ebenfalls aus tetrameren cubananalogen Einheiten aufgebaut.

Die Substanzen, die nach einer erfolgreichen Einkristallzucht einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden, sind in der folgenden Tabelle unter Angabe einiger Kenndaten aufgelistet.

Substanz	Kristallsystem	Raumgruppe	Z	Baueinheit	Eigensym. im Kristall
S_2Cl_2	orthorhomb.	F dd2	16	Cl-S-S-Cl	1 (C_1)
S_2Br_2	orthorhomb.	A ba2	4	Br-S-S-Br	2 (C_2)
α-Se_2Br_2	orthorhomb.	A ba2	4	Br-Se-Se-Br	2 (C_2)
Se_2Cl_2	monoklin	P $2_1/c$	4	Cl-Se-Se-Cl	1 (C_1)
SCl_2	orthorhomb.	P $2_12_12_1$	8	Cl-S-Cl	1 und 1 (C_1)
α-$SeCl_4$	kubisch	P $\bar{4}3n$	32	$[SeCl_4]_4$	23(T) u. $\bar{4}$(S_4)
SOF_2	monoklin	P $2_1/c$	8	O=SF_2	1 und 1 (C_1)
SF_4	kubisch	F m3m	4	SF_4	m3m(O_h)(durch Fehlordnung)

Die stabilen Phasen der Verbindungen A_2X_2 (A = S, Se; X = Cl, Br) werden aus Molekülen X-A-A-X in einer dem H_2O_2 analogen gewinkelten Form aufgebaut. Die Bindungswinkel an den Chalkogenatomen liegen im Bereich von 104 bis 109°, die Diederwinkel zwischen 84 und 87°. Es besteht Isotypie zwischen S_2Br_2 und α-Se_2Br_2 sowie zwischen Se_2Cl_2 und β-Se_2Br_2, dessen Kristallstruktur bereits bekannt war. Damit resultieren drei verschiedene Packungsformen, in denen die Anordnung der Moleküle in Schichten bzw. Kanälen erfolgt. Die Ähnlichkeit der Moleküle sowie die genannte Isotypie kommen auch in den ebenfalls untersuchten Schmelzdiagrammen der quasibinären Systeme S_2Cl_2-S_2Br_2, S_2Cl_2-Se_2Br_2 und S_2Br_2-Se_2Br_2 zum Ausdruck, in denen alle Randkomponenten über weite Konzentrationsbereiche Mischkristalle bilden, eine vollständige Mischbarkeit im festen Zustand jedoch nur im System der isotypen Verbindungen S_2Br_2 und Se_2Br_2 beobachtet wird.

Die bisher einzig bekannte Feststoffphase der Zusammensetzung AX_2 wird durch SCl_2 mit gewinkelten Molekülen X-A-X gebildet. Diese zeigen einen Bindungswinkel von 102° und werden über intermolekulare S···S-Kontakte zu Paaren angeordnet, die ihrerseits in durch Halogenatome begrenzten Schichten liegen.

Mittels Gasphasentransportes kann die in Bezug auf das Phasendiagramm metastabile Phase β-$SeCl_4$ in Einkristalle des stabilen α-$SeCl_4$ überführt werden. Diese Substanz wird ebenso wie die meisten anderen Vertreter dieses Formeltyps aus cubananalogen Tetrameren $[SeCl_4]_4$ aufgebaut, in denen jedes Selenatom eine verzerrt oktaedrische 3+3-Koordination durch die Halogenatome erreicht. Die kristallographische Eigensymmetrie der in der Art des β-Wolframs in der Elementarzelle angeordneten Tetrameren ist mit 23 (T) bzw. $\bar{4}$ (S_4) die höchste bisher gefundene.

In der Struktur des SOF_2 liegen die Moleküle in der erwarteten pyramidalen Form vor und werden über S···O-Kontakte zu gewellten Schichten angeordnet, in denen jedes Schwefelatom eine verzerrte oktaedrische Umgebung erreicht.

Vom SF_4 konnte bisher lediglich eine fehlgeordnete feste Phase erhalten werden. In der Kristallstruktur befinden sich offensichtlich isolierte Moleküle mehrfach statisch fehlgeordnet an den Ecken und Flächenmitten der kubischen Elementarzelle.

10. LITERATURVERZEICHNIS

[1] K.H. Heide,
"Dynamische thermische Analysenmethoden",
VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffind., Leipzig 1979.

[2] R. Kniep u. A. Schäfer,
"Differentialthermoanalyse - ein selbst zu bauendes Meßsystem als Zugang zur Festkörperchemie",
Chem. Exp. Didaktik 1, 153 (1975).

[3] E.J. Oellers,
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im System Hexafluorokieselsäure - Wasser",
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981.

[4] D. Brodalla, in Vorbereitung

[5] A. Simon,
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera : Phasenumwandlungen im festen Bromwasserstoff",
J. Appl. Cryst. 4, 138 (1971) .

[6] M. Steffen,
"Kristallstrukturen von Bortrifluorid sowie einfachen Trifluoroborsäuren und Oxonium-tetrafluoroboraten",
Dissertation, Universität Düsseldorf 1980.

[7] D. Brodalla u. D. Mootz,
"Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung",
Tagung des Arbeitskreises - Kristallstrukturanalyse von Molekülverbindungen - der Fachgruppe - Analytische Chemie - der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München 1981.

[8] A.Simon, H.-J.Deiseroth, E.Westerbeck u. B.Hillenkötter,
"Über Alkalimetallsuboxide VIII: Untersuchungen zum Aufbau von Tetracäsiumoxid",
Z. anorg. allg. Chem. 423, 203 (1976).

[9] International Tables for X-Ray Crystallography,
The Kynoch Press, Birmingham 1969.

[10] P.M. Watkins,
"Ditellurium Decafluorid - A Continuing Myth",
J. Chem. Ed. 51, 521 (1974).

[11] L.A. Nisel'son, T.D. Sokolova u. S.I. Solov'ev,
"The Chlorine - Sulphur System",
Russ. J. Inorg. Chem. 25, 284 (1980).

[12] L.F. Denisova,
"An Investigation of the Ternary System: Sulfur - Bromine - Iodine by the Melting Point Method",
Zh. Neorg. Khim 1, 1758 (1958).

[13] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein u. B. Krebs,
"Phasenbeziehungen im System Se-$SeCl_4$ und die Kristallstruktur einer metastabilen Modifikation von $SeCl_4$",
Z. Naturforsch. 36 b, 1516 (1981).

[14] P. Born, R. Kniep u. D. Mootz,
" Phasenbeziehungen im System Se-Br und die Kristallstrukturen des dimorphen $SeBr_4$",
Z. anorg. allg. Chem. 451, 12 (1979).

[15] B.G. Golubkova u. E.S. Petrov,
"Selenium - Iodine - System",
Izv.Sib.Otd.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.Nauk 2, 114(1975).

[16] A. Rabenau u. H. Rau,
"Über die Systeme Te-$TeCl_4$ und Te-$TeBr_4$",
Z. anorg. allg. Chem. 395, 273 (1973).

[17] R. Kniep, A. Rabenau u. H. Rau,
"Phase Relations in the Te-TeI_4-System",
J. Less-Common Met. 35, 325 (1974).

[18] R. Kniep u. A. Rabenau,
"Subhalides of Tellurium",
Topics Curr. Chem. 111, 145 (1983).

[19] B. Buss u. B. Krebs,
"The Crystal Structure of Tellurium Tetrachloride",
Inorg. Chem. 10, 2795 (1971).

[20] C. Brink Shoemaker u. S.C. Abrahams,
"A Note on the Unit Cells, Space Groups and Structures of $SeCl_4$, $TeCl_4$ and $TeBr_4$",
Acta Cryst. 18, 296 (1965).

[21] B. Krebs u. V. Paulat,
"Kristallstruktur des Tellurtetraiodids TeI_4",
Acta. Cryst. B22, 1470 (1976).

[22] R. Kniep, D. Mootz u. A. Rabenau,
"Zur Kenntnis der Subhalogenide des Tellurs",
Z. anorg. allg. Chem. 422, 17 (1976).

[23] D. Katryniok u. R. Kniep,
"Molekül- und Kristallstruktur von β-SeBr",
Angew. Chem. 92, 646 (1980), Int.Ed.Engl. 19,645(1980)

[24] V. Panek,
"Phasenbeziehungen im System Selen-Iod",
Schriftliche Hausarbeit, Universität Düsseldorf 1976.

[25] K. Manzel u. R. Minkwitz,
"UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen über in Lösung existierende Schwefeliodide",
Z. anorg. allg. Chem. 441, 165 (1978).

[26] F. Fehér u. H. Mützner,
"Ultraviolett-Absorptionsspektren kettenförmiger Schwefelverbindungen",
Chem. Ber. 96, 1131 (1963).

[27] D.K. Padma,
"Preparation of Sulphur Monoiodide & Thionyl Iodide",
Ind. J. Chem. 12, 417 (1974).

[28] J. Passmore, E. Keith Richardson u. P. Taylor,
"Preparation and Raman Spectra of Tribromosulfur(IV) Hexafluoroarsenate(V) and Hexafluoroantimonate(V), $(SBr_3)^+(AsF_6)^-$ and $(SBr_3)^+(SbF_6)^-$",
Inorg. Chem. 17, 1681 (1978).

[29] H.F. Askew u. P.N. Gates,
"Preparation and Raman Spectra of Tribromosulphonium and Mixed Chloro-bromo-sulphonium Cationic Complexes",
J. Chem. Res. (S) 1980, 116.

[30] F. Fehér u. S. Ristić,
"Über die Darstellung definierter Bromsulfane S_nBr_2 durch Umwandlung entsprechender Chlorsulfane S_nCl_2 mit Hilfe von Bromwasserstoff",
Z. anorg. allg. Chem. 293, 311 (1958).

[31] R.J. Rosser u. F.R. Whitt,
"Development of a Large-Scale Destillation Process for Purifying Crude Sulphur Dichloride. I. Laboratory Scale Investigations",
J. Appl. Chem. 10, 229 (1960).

[32] C.H. Whiting,
"The Freezing and Melting of some Sulphur Chorides",
J. Appl. Chem. 2, 390 (1952).

[33] F. Fehér u. H. Kulus,
"Über die Darstellung von Chlorsulfanen in Tetrachlorkohlenstoff",
Z. anorg. allg. Chem. 364, 241 (1969).

[34] D.L. Hammik u. M. Zvegintzov,
"Pseudo-ternary Systems containing Sulphur Part III. The System Sulphur-Sulphur Monochloride",
J. Chem. Soc. 1928, 1785.

[35] N.C. Majumdar,
"The Raman Spectra at Low Temperatures - Diphenyl Sulphide, Diphenyl Methane & Sulphur Monchloride",
J. Sci. Ind. Res. 8 b , 25 (1949).

[36] B. Souluki u. H. Bock,
"Photoelectron Spectra and Molecular Properties. 59. Ionisation Energies of Disulfur Dihalides and Isomerization Surfaces $XSSX \rightleftarrows SSX_2$ ",
Inorg. Chem. 16, 665 (1977).

[37] A.H. Spong,
"The Properties of Chlorides of Sulphur. Part VII. Changes of Density on Heating and Irradiation",
J. Chem. Soc. 1934, 485.

[38] M. Trautz,
"Beiträge zur Chemie des Schwefels. I. Zur Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor",
Z. Elektrochem. 35, 110 (1929).

[39] M. Feuerhahn u. R. Minkwitz,
"Die Infrarot- und Ramanspektren von Schwefeltetrachlorid",
Z. anorg. allg. Chem. 426, 247 (1976).

[40] J. Donohue u. St.G. Goodman,
"Interatomic Distances in Solid Chlorine",
Acta Cryst. 18, 568 (1965).

[41] R. Kniep, L. Korte u. D. Mootz,
"Kristallstrukturen von Verbindungen A_2X_2 (A = S, Se; X = Cl, Br)",
Z. Naturforsch. 36 b , 1660 (1981).

[42] R. Kniep, L. Korte u. D. Mootz,
"Kristallstruktur der stabilen Modifikation von $SeCl_4$",
Z. Naturforsch. 38 b , 1 (1983).

[43] R. Forneris u. C.E. Hennies,
"Infrared Spectra and Normal Coordinate Analysis of Tetra-atomic Sulfur and Selenium Halides",
J. Mol. Struct. 5, 449 (1970).

[44] A. Yamazaki, K. Mogi, M. Koyama u. I. Yamaguchi,
"Microwave Spectrum and Structure of Disulfur Dichloride, $S_2{}^{35}Cl_2$",
J. Mol. Struct. 55, 185 (1979).

[45] C.J. Marsden, R.D. Brown u. P.D. Godfrey,
"Microwave Spectrum and Molecular Structure of Disulphur Dichloride, S_2Cl_2",
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 399.

[46] B. Beagley, G.H. Eckersley, P.D.Brown u. D. Tomlinson,
"Molecular Structure of S_2Cl_2",
Trans. Faraday Soc. 56, 2300 (1969).

[47] E. Hirota,
"An Electron Diffraction Investigation on the Molecular Structures of Sulfur Monochloride and Monobromide",
Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 130 (1958).

[48] G.W. Kutney u. K. Turnbull,
"Compounds Containing the S=S Bond",
Chem. Rev. 82, 333 (1982).

[49] O. Foss,
"Structures of Compounds Containing Chains of Sulfur Atoms",
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2, 237 (1960).

[50] F. Seel,
"Die Isomeren des Dischwefeldifluorids",
Chimia 22, 79 (1968).

[51] A. Haas u. H. Willner,
"Chalkogenfluoride in niedrigen Oxidationsstufen. III Die binären Selenfluoride SeF_2, FSeSeF und $SeSeF_2$",
Z. anorg. allg. Chem. 454, 17 (1979).

[52] M. Feuerhahn u. G. Vahl,
"Infrared Spectroscopic Evidence for Thiothionyl Chloride and Bromide in Argon Matrices at 9 K",
Chem. Phys. Lett. 56, 322 (1979).

[53] G. Brauer,
"Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie",
F.Encke Verlag, Stuttgart 1975.

[54] St.G. Frankiss,
"Vibrational Spectra and Structures of S_2Cl_2, S_2Br_2, Se_2Cl_2 and Se_2Br_2",
J. Mol. Struct. 2, 271 (1968).

[55] W. Poll u. H. Wunderlich, unveröffentlicht.

[56] P. Cherin u. P. Unger,
"Refinement of the Crystal Structures of α-Monoclinic Selenium",
Acta Cryst. B 28 , 313 (1972).

[57] P. Cherin u. P. Unger,
"The Crystal Structure of Trigonal Selenium",
Inorg. Chem. 6, 1589 (1967).

[58] A.F. Wells,
"Structural Inorganic Chemistry",
Clarendon Press, Oxford 1975.

[59] A. Hordvik,
"Bond-length/Dihedral-angle and Bond-length/Bond-order Relationships for Sulphur(II)-Sulphur(II) Bonds",
Acta Chem. Scand. 20, 1885 (1966).

[60] H.J.M. Bowen,
"The Structures of some Trifluoromethyl Derivatives of Group 6",
Trans. Faraday Soc. 50, 452 (1954).

[61] R.L. Kuczkowski,
"The Mass and Microwave Spectra, Structures, and Dipol Moments of the Isomeres of Sulfur Monofluoride",
J. Am. Chem. Soc. 86, 3617 (1964).

[62] L. Pauling,
"The Nature of the Chemical Bond",
Cornell University Press, Ithaca N.Y. 1960.

[63] R. Laitinen, N. Rautenberg, R. Steidel u. R. Steudel,
"Crystal Structure and Vibrational Analysis of Cyclo-Triselenium Pentasulfide Prepared by the Reaction of Titanocene Pentasulfide with Dichlorodiselane",
Z. anorg. allg. Chem. 486, 116 (1982).

[64] R. Laitinen, L. Niinstö u. R. Steudel,
"Structural Studies on the Sulfur-Selenium Binary System",
Acta Chem. Scand. A 33 , 737 (1979).

[65] C.Calvo, R.J. Gillespie, J.E. Vekris u. H.N. Ng,
"Structure of Monoclinic Sulphur-Selenium Se_3S_5",
Acta Cryst. B 34 , 911 (1978).

[66] R. Savoie u. J. Tremblay,
"Infrared and Raman Spectra of SCl_2",
Can. J. Spectr. 17, 73 (1972).

[67] J.T. Murray, W.A. Little, Q. Williams u. T.L.Weatherley,
"Molecular Canstants of Sulfur Dichloride from
Microwave Spectrum Analysis",
J. Chem. Phys. 65, 985 (1976).

[68] R. Wellington Davis u. M.C.L. Gerry,
"The Quadratic Potential Function and Averaged Structure
of Sulphur Dichloride, SCl_2, from Its Microwave
Spectrum",
J. Mol. Spectr. 65, 455 (1977).

[69] G,V. Golubkova, E.S. Petrov u. T.I. Samsonova,
"X-Ray Diffraction Study of Selenium-Chlorine and
Selenium-Bromine Systems",
Zhurn. Strukt. Khim. 17, 322 (1972).

[70] B. Buss u. B. Krebs,
"Kristallstruktur von $TeCl_4$: Tetramere in festen
Chalkogen(IV)-halogeniden",
Angew. Chem. 82, 446 (1970), Int.Ed.Engl. 9,463(1970)

[71] P. Born,
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in den
Systemen Selen-Chlor und Selen-Brom",
Dissertation, Universität Düsseldorf 1978.

[72] D.M. Yost u. C.E. Kircher,
"The Vapor Pressures of Selenium Tetrachloride.
The Existence of Seleniumdichloride",
J. Am. Chem. Soc. 52, 3486 (1930).

[73] A.J. Edwards,
"Crystal Structure of Trichlorosulphonium(IV)
Tetrachloroiodate(III)",
J. Chem. Soc. Dalton 1978, 1723.

[74] F. Claus u. R. Minkwitz,
"Beiträge zur Chemie der Schwefelhalogenide V: Gasphasenuntersuchung bei der Sublimation von Trichlorosulfonium(IV)-Hexafluoroarsenat(V)",
J. Flourine. Chem. 19, 243 (982).

[75] A.J. Edwards u. F.I. Hewaidy,
"Fluoride Crystal Structures. Part IV. Tellurium Tetrafluoride",
J. Chem. Soc. A 1986, 2977.

[76] W.M. Tolles u. W.D. Gwinn,
"Structure and Dipol Moment for SF_4",
J. Chem. Phys. 36, 1119 (1962).

[77] I.C. Bowater, R.D. Brown u. F.R. Burdon,
"The Mocrowave Spectrum, Dipol Moment, and Structure of SeF_4",
J. Mol. Spectr. 28, 454 (1968).

[78] C.V. Berney,
"SF_4: Vibrational Spectra and Structure of the Solid",
J. Mol. Struct. 12, 87 (1972).

[79] D.D. Gibler, C.J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin u. N. Bartlett,
"Structural Studies of Trifluorosulfur(IV)yl, $[SF_3]^+$, Salts Including the Crystal Structure of $[SF_3]^+[BF_3]^-$",
Inorg. Chem. 11, 2325 (1972).

[80] M. Azeem, M. Brownstein u. R.J. Gillespie,
"An Investigation of the Structures of the Adducts of SF_4 with BF_3, PF_5, AsF_5, and SbF_5 in the Solid State and in Solution in HF",
Can. J. Chem. 47, 4159 (1969).

[81] N. Bartlett u. P.L. Robinson,
"Co-ordination Compounds Formed by Tetrafluorides of the Sulphur Sub-group",
J. Chem. Soc. 1961, 3417.

[82] F. Seel u. O. Detmer,
"Über Fluoro...onium Verbindungen. I",
Z. anorg. allg. Chem. 301, 8 (1959).

[83] H.L. Roberts,
"Sulfur Chloride Pentafluoride and Sulfur Tetrafluoride",
C.A. 56, 11217 (1962).

[84] K. Kimura u. S.H. Bauer,
"Electron Diffraction Study of the Molekular Structures of Sulfur Tetrafluoride (SF_4) and Thionyl Tetrafluoride (SOF_4)",
J. Chem. Phys. 39, 3172 (1963).

[85] F. Seel u. W. Gombler,
"Zum Problem des Fluoraustauschs von Schwefeltetrafluorid",
J. Fluorine Chem. 4, 327 (1974).

[86] W.G. Klemperer, J.K. Krieger, M.D. McCreary,
E.L. Muetterties, D.D. Traficante u. G.M. Whitesides,
"A Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Study of Fluorine Exchange in Liquid Sulfur Tetrafluoride",
J. Am. Chem. Soc. 97, 7023 (1975).

[87] D.Schmid u. U. Wannagat,
"Plastische Kristalle.I Kristallisationsverhalten und Thermodynamik",
Chemiker Zeitung 98, 575 (1974).

[88] D.Schmid,
"Plastische Kristalle, II Molekulare Rotation im festen Zustand",
Chemiker Zeitung 99, 12 (1975).

[89] R.C. Ferguson,
"The Microwave Spectrum, Structure, and Dipol Moment of Thionyl Fluoride",
J. Am. Chem. Soc. 76, 850 (1954).

[90] N.J.D. Lucas u. J.G. Smith,
"The Microwave Spectrum and Harmonic Force Field of Thionyl Fluorid",
J. Mol. Spectr. 43, 327 (1972).

[91] I. Hargittai u. F. Mijlhoff,
"Electron Diffraction Study of the Thionyl Fluoride Molecular Structure",
J. Mol. Struct. 16, 69 (1973).

[92] J.C. Dewan u. A.J. Edwards,
"Fluoride Crystal Structures. Part 27. Seleninyl Difluoride at -35 °C ",
J. Chem. Soc. Dalton 1976, 2433.

[93] A. Haaland, persönliche Mitteilung

[94] D. Naumann,
"Fluor und Fluorverbindungen",
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980

[95] M. Atoji u. W.N. Lipskomb,
"The Structure of SiF_4",
Acta Cryst. 7, 597 (1954).

11. Liste der benutzten Rechenprogramme

E-XTL	Structure Determination System - Version of November 1976; Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
SHELXTL	Structure Determiantion System - Revision 3 1981; Nicolet XRD Corp. Cupertino, California, USA.
SHELX-76	G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination - Version of February 1978; Chemical Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, England.
LAZY PULVERIX	K. Yvon, W. Jeitschko u. E. Parthe, A Program to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - Version of December 1977; Laboratoire de Cristallographie aux Rayon-X, Université de Genève, Geneva, Switzerland.
ORTEP II	C.K. Johnson, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration; ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
SCHAKAL	E. Keller, Fortran-Programm zur graphischen Darstellung von Molekülmodellen; Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Abt. Anorganik II, Freiburg, Deutschland.

12. Anhang

12.1 Kristallstruktur des SiF_4 (Eine Neubestimmung)

Wie bereits im Kapitel 7.1 geschildert, führte ein Bridgman-analoges Zuchtverfahren bei einer Probe, die die Reaktionsprodukte des SF_4 mit dem Gefäßmaterial enthielt, zu einem Einkristall, dessen Gitterkonstanten mit denen des SiF_4 übereinstimmten [95]. Photographische Achsenaufnahmen ergaben ebenfalls die gleiche Lauegruppe. Ein unter den in Tabelle 12.1 angegebenen Bedingungen vermessener Datensatz von symmetrieunabhängigen Reflexen zeigte übereinstimmende Auslöschungsgesetze und Intensitätsabstufungen.

Nach [95] wird die Struktur aus ideal tetraedrischen Molekülen SiF_4 aufgebaut, wobei die Siliciumatome jeweils die Ecken und die Raummitte und die Fluoratome die Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle besetzen.

Eine eigene Verfeinerung (Programmsystem EXTL) mit diesem Modell als Vorgabe führte in der gleichen Raumgruppe $I\bar{4}3m$ bei anisotroper Behandlung des Fluoratoms zu einem R-Wert von 0.029 . Dabei wurde ein Reflex, dessen Intensität den Meßbereich des verwendeten Zählrohrs überschritt, unterdrückt.

Mit diesem Ergebnis liegt eine weitere Bestimmung der SiF_4-Kristallstruktur vor. Die SiF_4-Moleküle besitzen die maximale Tetraedersymmetrie $\bar{4}3m$ (T_d) und sind, wie in der Abbildung 12.1 gezeigt, an den Ecken und in der Mitte der Elementarzelle angeordnet. Die Bindungslänge Si-F beträgt 154.01(6)pm (156(1)pm [95]), der intermolekulare Abstand zwischen den Fluoratomen 305.59 (4) pm. Die weiteren Strukturparameter sind:

Si	auf	0,0,0		B_{ii} = 2.13(4)
F	auf	x,x,x	x = 0.1624(2) (0.165 [95])	B_{ii} = 3.44(5), B_{ij} = -0.63(5)

Tab. 12.1 : Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung von SiF_4 ; in Klammern sind Werte von [95] angegeben.

Kristallsystem	kubisch	
Gitterkonstante bei T_m	$a = 547.6(1)$ pm	(546(3))
Zellvolumen	$V = 164.21(7)\ 10^6 pm^3$	
Dichte	$d_x = 2.11\ mg/mm^3$	
Formeleinheiten (SiF_4)/EZ	$Z = 2$	
lin.Absorptionskoeff.	$\mu = 0.64\ mm^{-1}$	
Meßtemperatur	$T_m = -117^oC$	(-145^oC)
Meßbereich	$2\theta_{max} = 70^o$	
Reflexe	$N = 53$	
	$\bar{N} = 52$	(28)
	$\bar{N}_o = 52$	(22)
Bewichtungsschema	$g = 0.01$	
R	0.029	(0.064)
R_w	0.041	

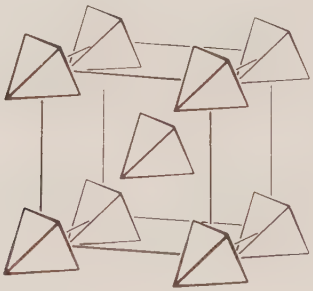
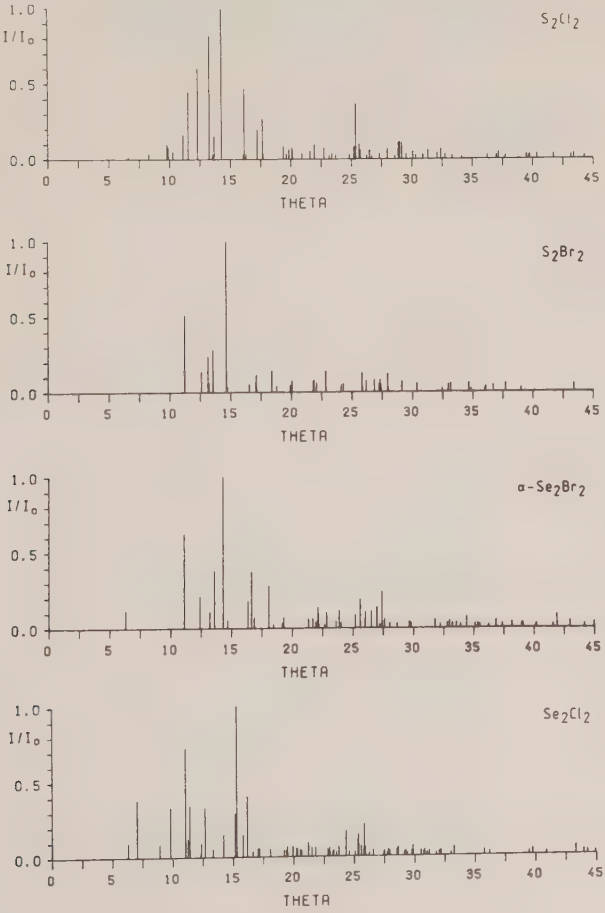
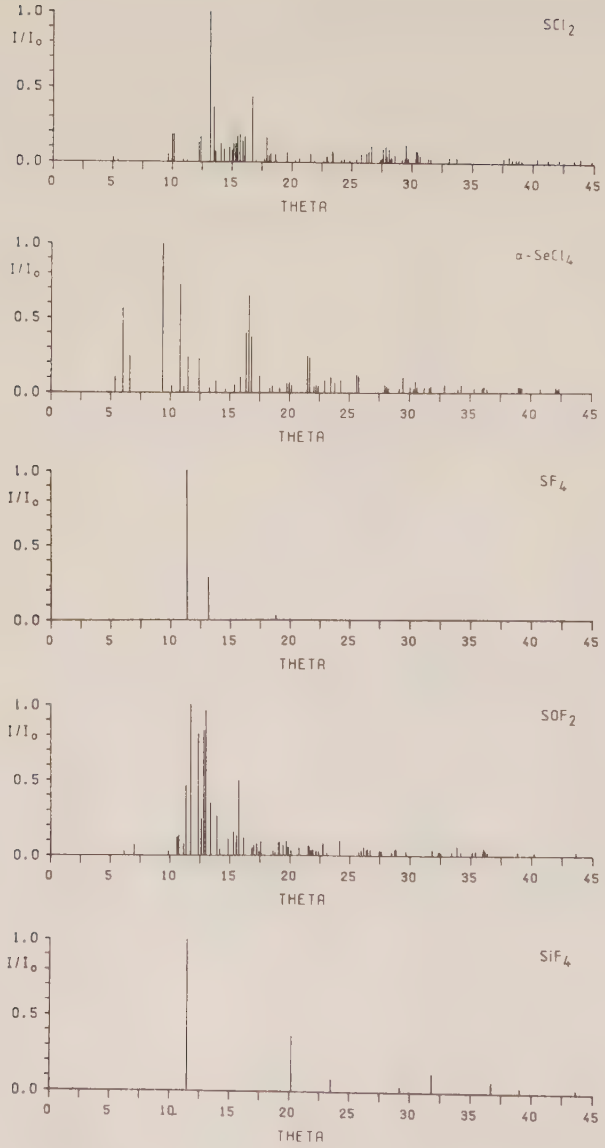


Abb. 12.1 :
Anordnung der SiF_4-Tetraeder in Bezug auf die Elementarzelle.

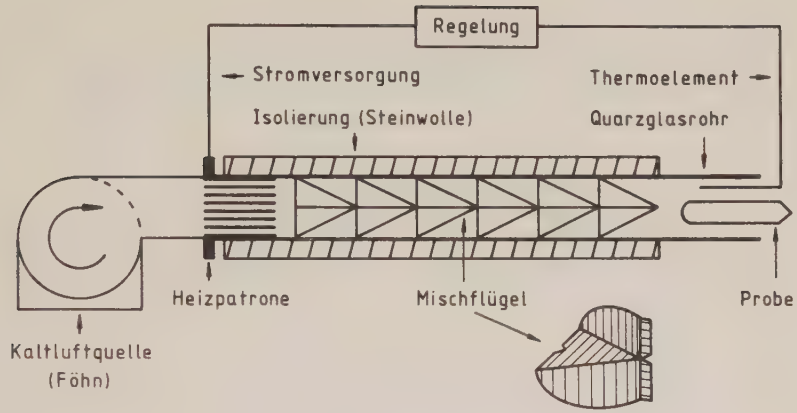
12.2 Berechnete Pulverdiagramme

Die nachfolgend abgebildeten und einzeln gekennzeichneten Röntgenpulverdiagramme wurden jeweils mit den Strukturdaten berechnet (Programm LAZY PULVERIX), die aus den Einkristallstrukturbestimmungen resultieren und in den vorangegangenen Teilen angegeben sind. Die Skalen der Beugungswinkel gelten dabei in allen Fällen für CuKα - Strahlung.




1.0
I/I$_o$
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA
SCl$_2$
α-SeCl$_4$
SF$_4$
SOF$_2$
SiF$_4$

12.3 Heißluft - DTA

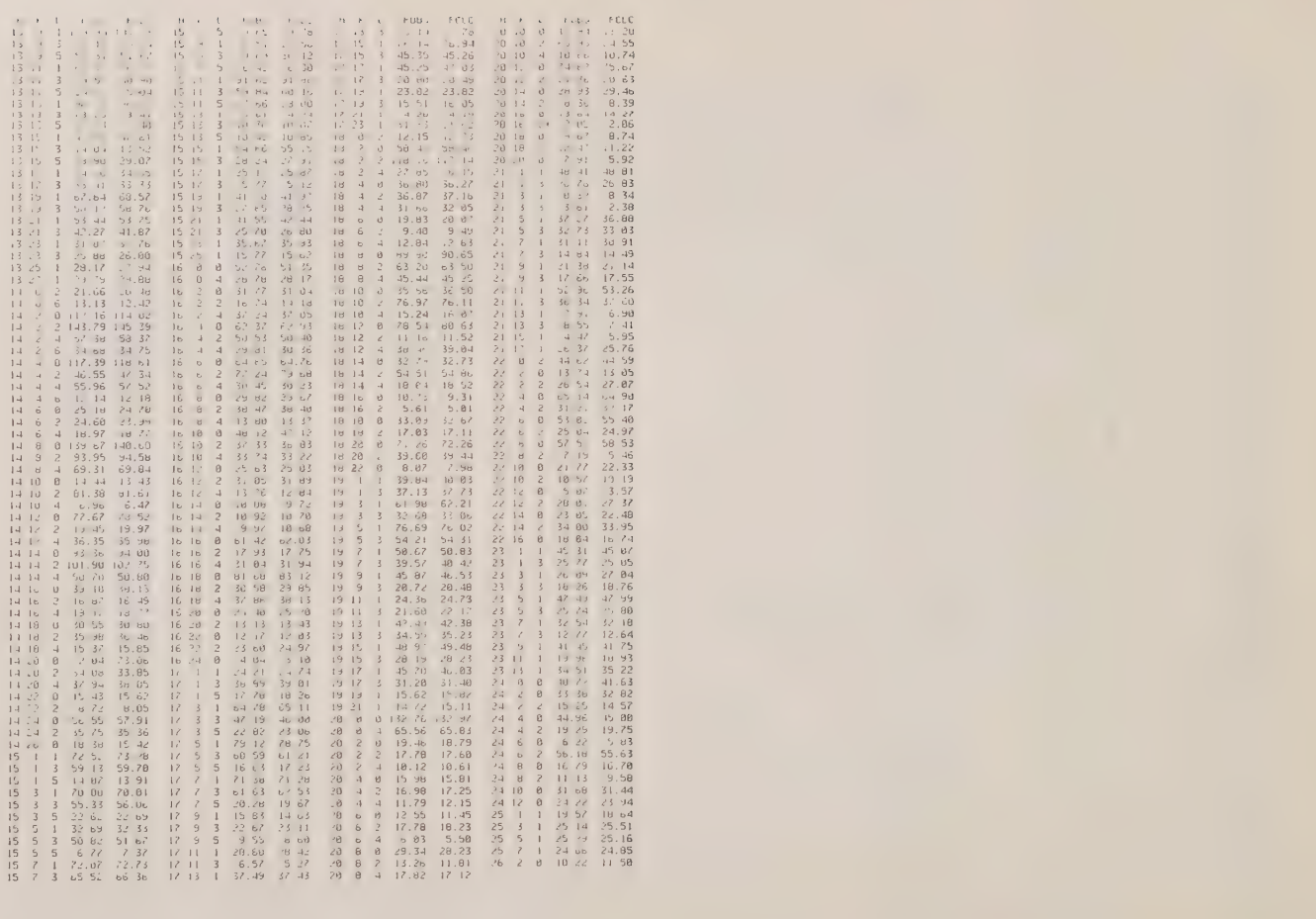


Die schematisch dargestellte Versuchsanordnung bietet die Möglichkeit, Experimente, die eine Temperaturkontrolle erfordern (DTA, Sublimation, Tempern), im Bereich von 25 bis ca. 550 °C unter visueller Kontrolle der Proben auszuführen. Als Temperiermedium dient ein Heißluftstrom, dessen Temperatur regel- bzw. programierbar ist. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Quarzglasrohr (Länge: 1m; Innendurchmesser: 55 mm), das bis auf den Endbereich, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet, zusätzlich wärmeisoliert ist. Der Luftstrom wird mit einem Laborföhn (Fa. Leister) erzeugt und mit einer über die Regelung angesteuerten Heizpatrone (baugleich mit der Föhnheizung) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Zur besseren Homogenisierung des Temperaturprofils wird der Luftstrom durch hintereinandergeschaltete Mischflügel aus Aluminium, deren Drehsinn dabei von Stufe zu Stufe wechselt, wiederholt geteilt und umgeleitet. Der Thermofühler der Regelung befindet sich im Probenbereich. Die Fixierung der Proben erfolgt von außen über geeignete Halterungen.

12.4 Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden

In den folgenden Tabellen sind die beobachteten (FOBS) und berechneten Strukturamplituden (FCLC) für jeden Reflex mit den Indizes h k l angegeben. Die als nicht beobachtet eingestuften Reflexe sind zusätzlich mit "*" gekennzeichnet.

Substanz		Seite
S_2Cl_2	-	105
S_2Br_2	-	107
α-Se_2Br_2	-	108
Se_2Cl_2	-	109
SCl_2	-	113
α-$SeCl_4$	-	116
SOF_2	-	118
SF_4	-	120
SiF_4	-	120



H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	2	124.70	135.60
0	0	4	130.33	136.89
0	0	6	59.54	59.91
0	0	8	11.14	13.44
0	2	0	180.97	189.25
0	2	2	120.31	121.09
0	2	4	77.22	76.97
0	2	6	38.97	38.38
0	2	8	12.34	10.15
0	4	0	31.89	34.88
0	4	2	63.45	64.71
0	4	4	25.92	26.74
0	4	6	20.20	20.06
0	6	0	68.91	69.09
0	6	2	27.68	28.23
0	6	4	31.07	30.31
0	6	6	20.46	19.34
0	8	0	27.36	27.44
0	8	2	52.32	52.67
0	8	4	20.00	18.58
0	10	0	10.66	8.70
0	10	2	25.39	25.57
1	1	1	121.58	122.98
1	1	3	108.44	110.12
1	1	5	11.01	11.62
1	1	7	26.90	26.61
1	2	0	141.70	150.78
1	2	2	78.32	78.95
1	2	4	61.53	61.67
1	2	6	27.43	27.14
1	2	8	7.00	7.70
1	3	1	58.42	57.97
1	3	3	25.22	24.05
1	3	5	28.58	28.84
1	3	7*	3.68	0.82
1	4	0	124.63	130.08
1	4	2	96.27	90.27
1	4	4	62.97	63.44
1	4	6	30.90	31.09
1	5	1	42.04	41.82
1	5	3	41.11	41.69
1	5	5	16.62	16.28
1	5	7	12.88	12.54
1	6	0	54.26	53.67
1	6	2	60.81	61.65
1	6	4	29.85	30.73
1	6	6	16.91	17.38
1	7	1	24.68	25.09
1	7	3	22.55	21.52
1	7	5	13.96	12.67
1	8	0	7.02	6.65
1	8	2	13.50	14.02
1	8	4*	3.80	6.06
1	9	1	24.87	24.58
1	9	3	11.66	10.33
1	10	0	7.79	5.11
1	10	2	10.13	8.08
2	0	0	22.64	20.24
2	0	2	137.63	118.82
2	0	4	46.96	47.96
2	0	6	29.05	27.66
2	0	8	16.76	15.81
2	1	1	[illegible]	22.62
2	1	3	60.76	61.93
2	1	5	11.61	11.59
2	1	7	[illegible]	15.07
2	2	0	[illegible]	56.99
2	2	2	[illegible]	67.01
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
2	3	3	108.31	111.09
2	3	5	33.87	33.69
2	3	7	26.35	26.45
2	4	0	56.92	56.34
2	4	2	30.34	30.89
2	4	4	30.52	30.31
2	4	6	14.42	14.67
2	5	1	94.36	95.70
2	5	3	65.61	66.87
2	5	5	40.21	40.60
2	5	7	13.55	13.34
2	6	0	4.96	2.66
2	6	2	30.23	31.05
2	6	4	16.76	15.62
2	6	6*	3.81	5.64
2	7	1	38.71	39.18
2	7	3	17.28	18.04
2	7	5	22.47	22.03
2	8	0	32.78	32.90
2	8	2	8.72	6.28
2	8	4	18.58	18.53
2	9	1*	3.79	1.14
2	9	3*	3.95	3.52
2	10	0	16.58	17.43
2	10	2*	5.11	4.36
3	1	1	289.50	221.19
3	1	3	110.08	111.35
3	1	5	82.39	84.13
3	1	7	21.55	21.16
3	2	0	78.33	79.18
3	2	2	40.22	41.85
3	2	4	33.56	34.65
3	2	6	18.01	18.12
3	2	8*	6.15	7.05
3	3	1	80.18	78.49
3	3	3	64.66	64.79
3	3	5	21.60	21.13
3	3	7	15.92	16.66
3	4	0	29.96	30.11
3	4	2	10.39	9.87
3	4	4	12.37	13.02
3	4	6	7.88	8.78
3	5	1	38.36	39.63
3	5	3	11.18	11.87
3	5	5	23.32	22.47
3	5	7*	3.95	5.38
3	6	0	19.69	18.91
3	6	2	26.34	26.00
3	6	4	14.60	14.09
3	6	6	9.06	9.38
3	7	1	47.81	48.71
3	7	3	34.46	34.63
3	7	5	20.30	19.45
3	8	0	12.76	12.88
3	8	2	10.48	11.51
3	8	4	8.64	8.64
3	9	1	29.90	29.73
3	9	3	[illegible]	[illegible]
3	10	0*	5.57	3.82
3	10	2*	5.75	6.25
4	0	0	108.54	102.42
4	0	2	127.37	132.39
4	0	4	57.53	58.55
4	0	6	28.23	27.69
4	0	8	13.05	13.85
4	1	1	81.33	83.86
4	1	3	[illegible]	[illegible]
4	1	5	[illegible]	[illegible]
4	1	7*	4.84	3.53
4	2	0	87.45	[illegible]
4	2	[illegible]	75.16	75.00
4	2	[illegible]	41.42	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
4	2	6	19.41	18.32
4	2	8	9.59	8.14
4	3	1	129.28	132.77
4	3	3	54.03	53.91
4	3	5	62.18	64.18
4	3	7	9.92	9.28
4	4	0	31.06	29.35
4	4	2	10.99	9.98
4	4	4	14.84	15.46
4	4	6*	4.62	6.66
4	5	1	80.49	81.86
4	5	3	63.09	63.41
4	5	5	26.40	28.84
4	5	7	18.64	17.75
4	6	0	20.43	20.61
4	6	2	29.70	29.97
4	6	4	17.28	16.32
4	6	6*	5.14	5.69
4	7	1	35.63	35.92
4	7	3	38.18	39.40
4	7	5	6.41	3.41
4	8	0	31.76	31.60
4	8	2	18.70	16.96
4	8	4	16.93	17.29
4	9	1*	5.20	2.79
4	9	3*	5.91	3.35
4	10	0	14.80	14.48
4	10	2	7.14	6.61
5	1	1	67.78	65.38
5	1	3	48.48	48.78
5	1	5	22.03	21.05
5	1	7	9.85	10.49
5	2	0	45.58	42.88
5	2	2	142.46	146.36
5	2	4	51.67	52.52
5	2	6	30.52	30.72
5	2	8	17.03	17.34
5	3	1	38.42	29.86
5	3	3	19.36	18.01
5	3	5	12.22	12.41
5	3	7*	3.76	3.87
5	4	0	102.98	101.06
5	4	2	113.11	116.30
5	4	4	61.40	63.48
5	4	6	26.59	26.12
5	5	1*	2.72	4.95
5	5	3	7.65	6.64
5	5	5*	3.45	1.25
5	5	7*	5.45	1.56
5	6	0	93.64	91.62
5	6	2	30.96	31.26
5	6	4	46.36	47.84
5	6	6	20.52	18.63
5	7	1	14.59	15.03
5	7	3	11.40	11.23
5	7	5	8.09	6.62
5	8	0	25.85	25.94
5	8	2	6.89	7.59
5	8	4	12.88	14.08
5	9	1	10.56	10.81
5	9	3*	5.60	6.72
5	10	0	14.48	14.16
5	10	2*	4.36	1.68
6	0	0	186.68	181.35
6	0	2	164.17	169.72
6	0	4	88.32	90.09
6	0	6	45.19	44.76
6	0	8	18.94	16.94
6	1	1	49.21	48.30
6	1	3	25.13	24.95
6	1	5	23.18	23.20
6	1	7	6.35	7.59

H	K	L	FOBS	FCLC
6	2	0	131.01	127.93
6	2	2	109.43	109.48
6	2	4	63.01	64.78
6	2	6	29.96	30.21
6	3	1	59.11	59.49
6	3	3	25.91	25.28
6	3	5	31.23	32.07
6	3	7	7.30	8.67
6	4	0	30.38	27.45
6	4	2	9.04	8.76
6	4	4	13.83	14.78
6	4	6*	6.01	4.30
6	5	1	20.14	19.37
6	5	3	18.61	18.15
6	5	5*	4.71	5.27
6	5	7	7.95	7.81
6	6	0	34.75	36.40
6	6	2	37.10	37.27
6	6	4	21.77	21.41
6	6	6	10.15	10.26
6	7	1	25.43	25.25
6	7	3	22.89	22.61
6	7	5	11.36	11.95
6	8	0	40.68	41.14
6	8	2	30.90	30.75
6	8	4	23.99	23.25
6	9	1*	3.92	3.94
6	9	3*	6.68	2.02
6	10	0	16.91	18.89
6	10	2	12.55	13.36
7	1	1	116.06	113.54
7	1	3	63.21	63.41
7	1	5	49.41	49.74
7	1	7	10.42	11.70
7	2	0	130.55	130.90
7	2	2	34.60	34.57
7	2	4	58.20	59.19
7	2	6	28.54	27.33
7	3	1	43.38	41.69
7	3	3	35.14	35.44
7	3	5	12.16	11.72
7	3	7	7.73	9.71
7	4	0	99.85	102.58
7	4	2	62.50	63.55
7	4	4	47.30	48.13
7	4	6	25.36	26.45
7	5	1	26.43	25.79
7	5	3	9.54	8.64
7	5	5	15.36	15.17
7	5	7	7.79	2.74
7	6	0	25.16	24.36
7	6	2	58.47	60.80
7	6	4	21.10	21.13
7	6	6	15.34	16.41
7	7	1	31.45	30.35
7	7	3	22.37	21.38
7	7	5	11.45	12.61
7	8	0*	3.67	2.68
7	8	2	19.74	19.39
7	8	4	9.74	8.60
7	9	1	19.32	17.95
7	9	3	17.03	17.12
7	10	0*	5.49	1.13
7	10	2	10.26	8.78
8	0	0	95.49	91.14
8	0	2	19.58	18.35
8	0	4	42.38	42.71
8	0	6	19.69	18.07
8	1	1	55.28	53.89
8	1	3	53.79	54.07
8	1	5	10.23	8.39
8	1	7	12.90	14.05

H	K	L	FOBS	FCLC
8	2	0	43.26	41.86
8	2	2	23.82	23.55
8	2	4	19.12	19.19
8	2	6	10.68	10.18
8	3	1	106.25	105.18
8	3	3	97.15	97.92
8	3	5	27.52	27.73
8	3	7	24.69	24.23
8	4	0	19.59	19.40
8	4	2	31.84	32.22
8	4	4	14.43	15.05
8	4	6	11.48	10.75
8	5	1	82.48	82.05
8	5	3	56.50	57.62
8	5	5	34.85	36.64
8	6	0	20.19	18.86
8	6	2	8.11	7.19
8	6	4	10.71	9.48
8	6	6	8.85	6.24
8	7	1	35.20	35.31
8	7	3	14.25	14.92
8	7	5	21.34	20.69
8	8	0*	4.00	1.36
8	8	2	15.46	16.08
8	8	4*	4.06	4.18
8	9	1	7.28	1.27
8	9	3*	6.52	3.60
8	10	0*	4.30	1.30
9	1	1	131.95	129.65
9	1	3	116.44	116.51
9	1	5	34.05	34.56
9	1	7	29.26	29.42
9	2	0	52.76	51.10
9	2	2	15.21	12.95
9	2	4	23.68	23.25
9	2	6	12.66	12.37
9	3	1	63.05	61.73
9	3	3	34.52	34.97
9	3	5	30.62	30.95
9	3	7*	6.27	4.63
9	4	0	37.05	35.90
9	4	2	20.09	20.22
9	4	4	16.38	16.00
9	4	6	10.30	9.96
9	5	1	28.95	28.60
9	5	3	33.34	32.22
9	5	5*	5.84	8.02
9	6	0*	3.30	2.07
9	6	2	20.30	20.32
9	6	4	7.68	7.24
9	6	6	7.68	5.36
9	7	1	35.29	34.96
9	7	3	28.96	28.20
9	7	5	17.30	15.87
9	8	0	7.02	6.11
9	8	2	7.67	5.24
9	8	4*	4.11	3.83
9	9	1	27.04	26.72
9	9	3	12.36	13.50
10	0	0	160.43	156.11
10	0	2	56.94	56.49
10	0	4	72.54	74.36
10	0	6	32.77	33.49
10	1	1	34.49	33.00
10	1	3	19.14	18.28
10	1	5	16.65	15.25
10	1	7*	3.95	4.22
10	2	0	82.71	80.35
10	2	2	54.39	54.65
10	2	4	38.44	39.07
10	2	6	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
10	3	1	67.18	67.06
10	3	3	42.38	42.09
10	3	5	29.62	29.63
10	3	7	9.87	10.16
10	4	0	26.19	26.68
10	4	2	35.13	35.84
10	4	4	10.86	10.60
10	4	6	12.22	12.96
10	5	1	50.53	51.37
10	5	3	37.91	39.10
10	5	5	19.75	20.12
10	6	0	41.67	41.47
10	6	2	15.06	15.60
10	6	4	19.78	18.86
10	7	1	21.35	20.16
10	7	3	18.13	18.43
10	7	5	7.11	6.57
10	8	0	11.59	13.43
10	8	2	30.62	30.85
10	8	4	7.29	9.95
10	9	1*	4.18	0.80
11	1	1	45.51	44.16
11	1	3	18.77	18.67
11	1	5	26.46	25.43
11	1	7	7.89	4.83
11	2	0	82.28	81.80
11	2	2	64.56	62.85
11	2	4	43.70	44.73
11	2	6	19.54	18.90
11	3	1	21.43	20.69
11	3	3	21.38	21.10
11	3	5	6.23	5.14
11	4	0	88.93	89.85
11	4	2	73.84	74.69
11	4	4	47.97	49.24
11	4	6	23.98	23.49
11	5	1	27.75	26.78
11	5	3	22.44	22.65
11	5	5	12.43	13.06
11	6	0	45.83	45.69
11	6	2	42.64	42.67
11	6	4	25.02	25.04
11	7	1	8.17	5.19
11	7	3*	5.77	3.52
11	8	0*	3.99	7.23
11	8	2*	5.68	8.24
11	9	1	11.40	11.11
12	0	0	79.28	75.85
12	0	2	127.19	127.97
12	0	4	55.24	55.90
12	0	6	30.71	30.40
12	1	1	17.50	17.07
12	1	3	17.39	17.20
12	1	5*	4.06	2.66
12	1	7*	5.15	5.19
12	2	0	74.74	72.33
12	2	2	73.17	72.77
12	2	4	41.64	42.95
12	2	6	20.00	19.22
12	3	1	31.92	31.65
12	3	3	29.89	30.19
12	3	5	9.01	7.39
12	4	0	40.22	39.86
12	4	2	14.69	13.88
12	4	4	22.06	22.26
12	4	6	8.83	9.80
12	5	1	22.90	21.99
12	5	3	16.15	16.02
12	5	5	8.72	10.19
12	6	0	14.25	14.27
12	6	2	30.20	30.61

H	K	L	FOBS	FCLC
12	6	4	15.47	15.78
12	7	1	10.59	8.68
12	7	3*	4.00	4.47
12	8	0	34.71	34.70
12	8	2	15.13	15.03
12	9	1*	5.87	2.69
13	1	1	86.67	84.69
13	1	3	45.33	45.16
13	1	5	41.37	42.24
13	2	0	18.08	17.14
13	2	2	50.48	50.80
13	2	4	17.10	17.42
13	2	6	15.14	13.21
13	3	1	32.15	31.38
13	3	3	28.63	29.42
13	3	5	7.99	7.63
13	4	0	39.04	39.00
13	4	2	44.00	44.79
13	4	4	24.42	24.67
13	4	6	11.36	11.67
13	5	1	24.90	24.09
13	5	3	9.07	8.02
13	5	5	15.19	14.59
13	6	0	36.93	37.85
13	6	2	15.11	15.31
13	6	4	19.98	21.02
13	7	1	25.22	25.03
13	7	3	18.79	17.96
13	8	0	11.36	13.13
13	8	2*	4.23	3.13
14	0	0	28.64	28.87
14	0	2	9.52	9.75
14	0	4	17.56	15.47
14	0	6	8.91	7.46
14	1	1	40.57	39.50
14	1	3	20.03	18.54
14	1	5	22.57	21.84
14	2	0	11.58	12.55
14	2	2	6.30	5.86
14	2	4*	4.90	5.84
14	2	6*	6.36	3.58
14	3	1	76.30	75.81
14	3	3	42.23	41.56
14	3	5	38.81	39.19
14	4	0*	5.53	7.14
14	4	2	16.57	16.55
14	4	4*	5.54	7.54
14	5	1	54.27	54.45
14	5	3	41.59	41.91
14	5	5	22.73	21.36
14	6	0*	5.48	3.85
14	6	2*	5.80	6.20
14	6	4*	4.15	4.04
14	7	1	21.12	21.62
14	7	3	22.66	22.04
14	8	0*	4.29	3.11
15	1	1	73.32	71.44
15	1	3	58.72	58.74
15	1	5	28.00	26.97
15	2	0	5.69	3.44
15	2	2	44.34	44.31
15	2	4	16.05	16.16
15	3	1	34.12	33.69
15	3	3	21.53	22.44
15	3	5	15.31	15.83
15	4	0	20.59	20.25
15	4	2	30.99	30.90
15	4	4	15.70	16.24
15	5	1	9.68	7.73
15	5	3	11.04	9.82
15	6	0	26.43	25.60

H	K	L	FOBS	FCLC
15	6	2*	4.04	4.13
15	6	4	14.16	14.30
15	7	1	21.79	20.67
16	0	0	70.25	69.92
16	0	2	61.03	60.54
16	0	4	37.92	37.37
16	1	1	17.70	19.00
16	1	3	21.19	20.56
16	1	5*	4.06	3.04
16	2	0	46.57	47.19
16	2	2	39.98	40.92
16	2	4	26.11	26.06
16	3	1	32.10	31.80
16	3	3	33.14	34.41
16	3	5*	4.19	2.93
16	4	0*	4.47	4.45
16	4	2*	6.30	4.02
16	4	4*	4.36	3.63
16	5	1	25.03	25.37
16	5	3	16.94	18.00
16	6	0	19.00	19.27
16	6	2	17.86	17.05
16	7	1	16.23	17.07
17	1	1*	3.69	5.27
17	1	3*	6.34	3.90
17	1	5*	4.18	2.89
17	2	0	62.21	64.43
17	2	2	24.30	23.93
17	2	4	32.14	32.82
17	3	1*	3.84	4.37
17	3	3*	5.76	3.14
17	4	0	57.51	58.22
17	4	2	39.66	40.47
17	4	4	31.09	30.34
17	5	1	7.76	6.16
17	5	3	7.49	3.27
17	6	0	18.73	19.33
17	6	2	32.05	33.78
18	0	0	67.21	67.52
18	0	2	40.96	39.96
18	0	4	36.14	36.98
18	1	1	15.30	14.60
18	1	3	16.09	16.29
18	2	0	40.76	42.34
18	2	2	31.98	33.31
18	2	4	24.72	23.39
18	3	1	26.23	25.98
18	3	3	27.80	27.59
18	4	0*	6.54	1.38
18	4	2	14.51	13.88
18	5	1	17.67	18.57
18	6	0	16.06	15.74
19	1	1	45.09	45.97
19	1	3	39.80	40.46
19	2	0*	4.12	4.57
19	2	2	20.48	20.92
19	3	1	17.44	19.77
19	3	3	14.68	12.78
19	4	0	13.78	15.30
19	4	2	18.48	18.43
19	5	1	[illegible]	10.64
20	0	0	[illegible]	17.90
20	0	2	9.16	9.40
20	1	1	14.05	18.17
20	1	3*	5.78	10.68
20	2	0*	6.12	[illegible]
20	2	2*	4.25	1.88
20	3	1	[illegible]	37.71
20	4	0	13.73	13.02
21	1	1	[illegible]	[illegible]
21	2	0	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FLLC
0	0	2	14.35	14.64
0	0	4	15.87	16.42
0	0	6*	3.62	3.13
0	1	1	79.15	87.66
0	1	2	5.18	5.25
0	1	3	62.51	68.19
0	1	4	52.61	56.02
0	1	5	9.34	9.85
0	1	6	5.36	3.58
0	1	7	16.89	17.27
0	2	0	39.81	38.78
0	2	1	55.71	58.85
0	2	2	75.09	82.96
0	2	3	81.59	89.90
0	2	4	11.00	11.26
0	2	5	37.62	40.21
0	2	6	5.67	3.94
0	2	7*	4.93	0.74
0	3	1	48.55	50.98
0	3	2	24.70	25.00
0	3	3	3.73	4.48
0	3	4	53.66	57.42
0	3	5	40.19	42.50
0	3	6	10.35	9.41
0	3	7	9.95	8.55
0	4	0	153.06	159.39
0	4	1	93.19	97.76
0	4	2	81.60	87.37
0	4	3	10.19	10.85
0	4	4	6.81	5.77
0	4	5	21.67	21.74
0	4	6	6.97	8.46
0	4	7	6.93	7.03
0	5	1	23.65	23.02
0	5	2	67.97	70.03
0	5	3*	2.95	2.25
0	5	4	8.89	8.76
0	5	5*	4.24	3.31
0	5	6	25.94	26.26
0	5	7*	3.33	3.12
0	6	0	89.21	86.92
0	6	1	90.95	89.73
0	6	2	72.49	73.34
0	6	3	10.96	11.73
0	6	4*	2.52	3.68
0	6	5	28.53	28.91
0	6	6*	3.11	2.77
0	6	7*	4.95	5.76
0	7	1	50.72	49.35
0	7	2	36.71	36.53
0	7	3	7.12	6.55
0	7	4	26.60	26.80
0	7	5	38.90	39.01
0	7	6	11.11	10.10
0	7	7*	5.33	7.40
0	8	0	10.58	7.04
0	8	1	35.26	33.11
0	8	2	75.43	74.89
0	8	3	54.67	53.94
0	8	4	17.30	17.23
0	8	5	28.76	28.29
0	8	6	9.03	8.24
0	8	7*	3.45	0.76
0	9	1	28.55	26.11
0	9	2	14.62	13.33
0	9	3	46.45	44.44
0	9	4	47.13	46.26
0	9	5	[illegible]	14.81
0	9	6	5.70	5.52
0	9	7	10.31	9.42
0	10	0	[illegible]	[illegible]
0	10	1	12.15	11.80
0	10	[illegible]	2.47	1.96
0	10	3	[illegible]	14.09
0	10	[illegible]	[illegible]	11.54

H	K	L	FOBS	FCLC
0	10	5	11.28	11.00
0	10	6*	3.35	1.51
0	11	1	64.47	62.29
0	11	2	6.46	6.41
0	11	3	38.78	37.98
0	11	4	24.74	23.58
0	11	5*	3.63	3.12
0	11	6*	3.42	0.25
0	12	0	51.82	49.83
0	12	1	29.08	27.54
0	12	2	29.99	28.54
0	12	3	52.78	50.23
0	12	4*	3.06	0.32
0	12	5	22.88	21.84
0	12	6*	4.42	1.46
0	13	1	13.57	12.74
0	13	2*	2.81	4.04
0	13	3	5.95	5.09
0	13	4	42.51	41.07
0	13	5	19.28	17.49
0	13	6*	5.16	4.09
0	14	0	64.83	61.13
0	14	1	39.66	38.48
0	14	2	36.03	34.67
0	14	3	19.79	19.13
0	14	4*	4.89	2.29
0	14	5	6.21	4.41
0	14	6	7.28	6.43
0	15	1	25.12	24.19
0	15	2	26.60	26.88
0	15	3*	4.46	2.30
0	15	4*	3.40	0.87
0	15	5*	3.61	4.01
0	16	0	6.86	5.40
0	16	1	36.55	34.98
0	16	2	24.29	23.21
0	16	3	9.87	9.05
0	16	4*	3.52	0.74
0	16	5	14.78	14.29
0	17	1	15.97	16.01
0	17	2	19.66	19.53
0	17	3	8.07	6.25
0	17	4*	3.74	2.68
0	17	5	14.18	14.74
0	18	0	7.77	7.55
0	18	1	11.95	11.25
0	18	2	30.52	29.84
0	18	3	10.27	11.08
0	18	4	10.30	8.51
0	19	1*	3.55	0.41
0	19	2*	4.52	5.11
0	19	3	13.19	14.13
0	19	4	14.01	15.56
0	20	0	40.96	42.94
0	20	1*	4.13	6.94
0	20	2*	4.60	3.70
0	20	3*	5.74	7.91
0	21	1	17.96	19.99
0	21	2*	3.90	5.72
0	22	0	18.28	20.28
0	22	1	9.64	9.34
1	0	-6	8.32	7.04
1	0	-4	86.18	93.61
1	0	-2	12.25	12.51
1	0	0	45.90	43.67
1	0	2	45.39	46.40
1	0	4	22.68	23.57
1	0	6	32.18	33.25
1	1	-7*	3.86	1.57
1	1	-6	6.52	6.19
1	1	-5	14.97	15.26
1	1	-4	51.31	53.76
1	1	-3	32.18	33.98
1	1	-2	58.41	62.74
1	1	-1	131.47	146.81

H	K	L	FOBS	FCLC
1	1	0	69.04	67.54
1	1	1	26.79	26.62
1	1	2	16.75	17.55
1	1	3	88.16	94.73
1	1	4	20.16	21.13
1	1	5	7.05	6.14
1	1	6	20.61	20.67
1	1	7*	3.30	4.24
1	2	-7	14.79	15.38
1	2	-6	17.19	17.79
1	2	5	27.19	28.12
1	2	-4	24.91	25.96
1	2	-3	28.90	29.83
1	2	-2	67.60	72.19
1	2	-1	62.24	63.41
1	2	0	45.52	41.49
1	2	1	3.33	1.25
1	2	2	33.95	35.04
1	2	3	43.21	44.73
1	2	4	30.35	31.21
1	2	5	20.46	21.18
1	2	6	10.60	9.14
1	2	7	12.46	14.32
1	3	-7	13.22	11.95
1	3	-6	8.70	7.26
1	3	-5	7.93	7.23
1	3	-4	27.23	28.22
1	3	-3	3.51	1.37
1	3	-2	4.92	4.17
1	3	-1	27.20	26.73
1	3	0	107.77	106.62
1	3	1	215.73	241.94
1	3	2	61.63	63.93
1	3	3	35.39	37.27
1	3	4	6.86	4.95
1	3	5	10.92	11.04
1	3	6	12.01	11.37
1	3	7*	4.66	1.25
1	4	-7*	3.27	1.77
1	4	-6	22.55	22.98
1	4	5	22.01	22.07
1	4	-4	23.80	25.41
1	4	3	77.92	83.19
1	4	-2	58.87	61.37
1	4	-1	49.81	48.98
1	4	0	76.65	75.06
1	4	1	5.31	1.57
1	4	2	68.26	70.94
1	4	3	23.35	24.14
1	4	4	17.79	17.92
1	4	5	37.83	38.98
1	4	6	10.28	9.14
1	4	7*	5.45	3.91
1	5	-7*	3.84	2.28
1	5	-6*	4.25	4.60
1	5	5	4.92	5.02
1	5	4	52.39	55.02
1	5	-3	9.74	9.12
1	5	-2	129.29	136.00
1	5	-1	11.46	10.61
1	5	0	69.58	66.69
1	5	1	23.62	22.88
1	5	2	79.76	80.89
1	5	3	13.70	10.97
1	5	4	56.15	58.17
1	5	5	7.97	3.65
1	5	6	21.49	21.91
1	5	7*	3.39	1.62
1	6	-7*	3.33	2.07
1	6	-6	17.77	18.19
1	6	-5	17.26	16.88
1	6	-4	11.47	11.64
1	6	-3	92.29	97.62
1	6	-2	51.56	52.37
1	6	1	21.87	21.29

H	K	L	FOBS	FCLC
1	6	0	45.72	44.70
1	6	1	4.70	1.25
1	6	2	40.25	40.51
1	6	3	11.28	11.62
1	6	4	17.02	17.20
1	6	5	47.15	47.47
1	6	6	5.48	4.30
1	6	7*	5.68	1.41
1	7	-7	10.67	11.55
1	7	-6	9.69	9.40
1	7	-5	9.35	9.25
1	7	4	8.10	7.21
1	7	-3*	2.97	0.20
1	7	-2	32.49	31.73
1	7	-1	16.18	15.51
1	7	0	69.58	65.62
1	7	1	189.80	193.02
1	7	2	45.51	44.99
1	7	3	28.41	28.40
1	7	4	18.30	18.13
1	7	5	11.67	10.74
1	7	6*	3.20	1.23
1	7	7*	5.41	2.55
1	8	-7	9.69	9.52
1	8	-6	21.65	21.14
1	8	-5	19.81	19.73
1	8	-4	12.02	11.84
1	8	-3	14.86	14.39
1	8	-2	58.48	57.95
1	8	-1	38.73	38.29
1	8	0	62.71	61.68
1	8	1	6.10	3.01
1	8	2	53.25	53.18
1	8	3	29.24	29.40
1	8	4	22.83	23.34
1	8	5	11.88	11.41
1	8	6	7.30	4.42
1	8	7	10.97	10.14
1	9	-7	6.17	4.46
1	9	-6*	3.27	3.70
1	9	-5*	3.00	3.42
1	9	-4	42.55	42.23
1	9	3	14.74	14.33
1	9	-2	53.78	54.09
1	9	-1	78.05	76.75
1	9	0	42.46	40.71
1	9	1	29.73	29.48
1	9	2	10.94	9.93
1	9	3	56.10	55.48
1	9	4	24.93	24.86
1	9	5*	3.06	2.56
1	9	6	16.76	16.77
1	10	-6*	3.67	3.03
1	10	-5*	3.09	0.67
1	10	-4	58.40	57.96
1	10	-3	24.99	24.54
1	10	-2	17.52	17.00
1	10	-1	14.12	13.44
1	10	0	22.67	21.16
1	10	1	7.41	5.18
1	10	2	25.39	24.56
1	10	3	10.35	10.44
1	10	4	18.15	17.81
1	10	5	13.08	12.18
1	10	6	20.65	21.29
1	11	-6*	4.07	5.51
1	11	-5	15.60	14.92
1	11	-4	24.89	23.87
1	11	-3	26.03	25.69
1	11	-2	12.29	12.19
1	11	-1	77.62	75.51
1	11	0	34.29	32.12
1	11	1	26.03	25.61
1	11	2	14.43	14.14
1	11	3	60.17	59.95

H	K	L	FOBS	FCLC
1	11	4*	2.98	0.44
1	11	5	5.89	4.97
1	11	6	10.75	9.80
1	12	-6*	3.51	4.76
1	12	-5	19.76	18.92
1	12	4	23.33	22.44
1	12	-3	14.08	14.22
1	12	2	29.89	29.31
1	12	1	40.00	39.09
1	12	0	4.84	4.60
1	12	1*	3.50	0.79
1	12	2	4.86	1.46
1	12	3	24.24	24.14
1	12	4	18.09	18.06
1	12	5	12.69	11.32
1	12	6	9.04	8.64
1	13	6*	3.60	2.76
1	13	-5*	5.02	0.95
1	13	-4	23.52	22.54
1	13	-3*	3.39	3.35
1	13	2	9.58	9.62
1	13	1	5.92	4.83
1	13	0	55.42	54.03
1	13	1	79.91	77.66
1	13	2	36.95	35.66
1	13	3	14.44	14.20
1	13	4*	3.21	3.61
1	13	5*	4.22	5.31
1	13	6	12.62	10.77
1	14	-6	11.36	11.58
1	14	5	12.26	12.97
1	14	4	14.11	13.89
1	14	-3	26.49	25.78
1	14	2	20.99	20.69
1	14	1	30.35	29.79
1	14	0	35.70	34.72
1	14	1*	2.89	1.13
1	14	2	38.90	38.22
1	14	3	18.69	18.66
1	14	4	5.66	6.41
1	14	5	12.06	12.27
1	15	-5	7.62	6.50
1	15	4	21.50	20.56
1	15	3	12.46	10.72
1	15	-2	49.64	48.30
1	15	1	13.45	12.54
1	15	0	29.83	27.96
1	15	1	23.24	23.30
1	15	2	34.61	33.98
1	15	3	14.08	13.99
1	15	4	22.82	22.47
1	15	5	7.22	4.69
1	16	5*	5.19	5.72
1	16	4*	3.51	2.89
1	16	-3	45.52	44.64
1	16	2	17.99	17.00
1	16	-1*	5.07	2.28
1	16	0	8.38	7.30
1	16	1*	3.14	1.26
1	16	2*	3.24	4.77
1	16	3	5.94	3.34
1	16	4*	3.59	6.53
1	16	5	21.93	23.75
1	17	5	7.04	3.85
1	17	4*	3.64	3.92
1	17	-3*	3.71	1.48
1	17	-2	22.69	21.97
1	17	-1*	3.26	0.44
1	17	0	17.13	17.48
1	17	1	62.80	62.33
1	17	2	14.26	14.12
1	17	3	5.96	6.22
1	17	4	12.18	12.51
1	18	4*	3.76	3.31
1	18	-3*	3.61	0.53

H	K	L	FOBS	FCLC
1	18	-2	21.87	20.81
1	18	1	8.26	7.81
1	18	0	28.73	28.22
1	18	1*	3.45	1.94
1	18	2	25.02	25.13
1	18	3	6.12	7.36
1	18	4	6.95	7.84
1	19	4	13.29	13.46
1	19	-3*	3.73	2.10
1	19	2	16.05	17.45
1	19	1	21.31	20.30
1	19	0	11.55	11.10
1	19	1	22.78	23.86
1	19	2*	3.65	1.88
1	19	3	13.20	14.38
1	19	4	7.77	9.78
1	20	-3	13.02	13.90
1	20	2	9.83	8.80
1	20	1	8.69	7.04
1	20	0*	3.69	2.53
1	20	1*	4.47	3.10
1	20	2*	3.77	3.61
1	20	3	7.50	5.89
1	21	2*	6.09	4.21
1	21	-1	18.99	21.42
1	21	0	10.04	7.84
1	21	1*	3.85	7.27
1	21	2	6.69	5.07
1	22	-1	8.50	10.50
1	22	0	7.32	6.43
1	22	1*	3.97	0.19
2	0	-6	27.85	27.94
2	0	-4	13.67	13.11
2	0	2	6.69	4.45
2	0	0	34.62	32.49
2	0	2	194.66	223.12
2	0	4	20.98	21.27
2	0	6	12.57	12.65
2	1	-7*	4.23	2.17
2	1	6	14.10	14.66
2	1	5	42.52	43.86
2	1	4	10.02	10.44
2	1	-3	22.98	24.14
2	1	-2	83.14	86.16
2	1	1	125.29	128.66
2	1	0	8.59	5.99
2	1	1	64.99	64.53
2	1	2	3.24	2.29
2	1	3	50.93	52.94
2	1	4	6.75	6.22
2	1	5	20.24	19.82
2	1	6	23.51	23.05
2	1	7*	3.37	3.22
2	2	-7*	3.27	2.66
2	2	6	6.83	7.58
2	2	-5	8.39	7.81
2	2	4	11.34	11.57
2	2	3	75.32	81.04
2	2	-2	30.92	32.19
2	2	1	155.65	163.97
2	2	0	89.90	89.48
2	2	1	5.49	4.96
2	2	2	28.13	28.58
2	2	3	49.44	51.37
2	2	4	38.27	39.61
2	2	5	27.85	28.16
2	2	6*	3.10	1.45
2	2	7	12.69	12.40
2	3	-7	12.27	11.97
2	3	-6*	2.99	0.86
2	3	5	12.11	12.40
2	3	-4	32.05	33.72
2	3	3	82.53	89.91
2	3	-2	91.79	97.86
2	3	-1	29.84	27.81

H	K	L	FOBS	FCLC
2	3	0	35.32	33.57
2	3	1	34.65	35.01
2	3	2	3.70	3.05
2	3	3	35.79	37.09
2	3	4	10.19	10.14
2	3	5	10.20	10.60
2	3	6	20.61	21.23
2	3	7	11.12	11.45
2	4	-7	11.25	11.19
2	4	6	9.41	8.92
2	4	-5	16.13	16.62
2	4	4	21.75	23.50
2	4	-3	43.27	45.42
2	4	2	40.22	41.32
2	4	1	3.79	3.51
2	4	0	70.38	69.10
2	4	1	100.06	106.93
2	4	2	87.95	92.33
2	4	3	38.95	39.93
2	4	4	50.00	51.23
2	4	5	8.56	8.21
2	4	6	6.02	4.55
2	4	7	6.54	6.27
2	5	-7*	3.32	0.73
2	5	-6	32.16	32.40
2	5	-5	5.45	6.64
2	5	-4	43.91	45.88
2	5	-3	6.66	7.02
2	5	2	3.47	4.16
2	5	1	11.61	10.62
2	5	0	75.77	74.96
2	5	1	21.61	21.35
2	5	2	6.22	4.39
2	5	3	12.40	12.39
2	5	4	34.79	35.79
2	5	5*	2.90	1.39
2	5	6	8.83	8.08
2	5	7*	4.86	0.92
2	6	-7	14.56	14.38
2	6	-6*	3.94	3.84
2	6	-5	9.80	10.12
2	6	-4	12.53	12.90
2	6	-3	55.17	56.51
2	6	2	24.20	25.34
2	6	-1	25.23	25.45
2	6	0	58.88	57.52
2	6	1	105.04	105.07
2	6	2	53.05	52.79
2	6	3	35.72	35.65
2	6	4	42.40	43.96
2	6	5*	2.94	2.12
2	6	6*	4.33	3.00
2	6	7	6.58	9.25
2	7	7	12.01	11.51
2	7	-6	6.40	7.12
2	7	-5	10.20	10.75
2	7	-4	28.28	28.70
2	7	-3	77.33	81.32
2	7	2	43.33	44.85
2	7	-1	12.75	12.41
2	7	0	43.34	41.96
2	7	1	31.64	31.17
2	7	2	5.26	5.64
2	7	3	39.29	39.63
2	7	4	16.94	17.55
2	7	5	10.58	10.15
2	7	6	10.55	9.59
2	7	7	12.03	10.61
2	8	-7*	3.46	0.62
2	8	-6*	3.22	1.01
2	8	5*	4.34	3.53
2	8	-4	20.68	20.92
2	8	-3	50.90	52.16
2	8	2	41.36	41.81
2	8	-1	96.30	95.76

H	K	L	FOBS	FCLC
2	8	0	70.44	70.31
2	8	1	6.34	5.35
2	8	2*	2.36	4.00
2	8	3	35.48	35.16
2	8	4	42.07	42.77
2	8	5	16.79	15.50
2	8	6*	5.04	3.44
2	9	7*	4.42	0.38
2	9	-6	13.94	14.11
2	9	5	25.28	24.60
2	9	4*	2.79	2.79
2	9	3	31.87	32.53
2	9	2	64.31	65.44
2	9	1	70.29	68.46
2	9	0	20.96	19.92
2	9	1	21.78	20.99
2	9	2*	2.45	1.50
2	9	3	17.84	17.97
2	9	4	7.62	5.74
2	9	5	16.39	15.92
2	9	6	20.13	20.04
2	10	-6	19.47	18.64
2	10	-5	5.52	4.44
2	10	-4	8.62	6.85
2	10	-3	14.68	14.91
2	10	2*	2.49	0.31
2	10	-1	24.00	24.17
2	10	0	24.65	23.96
2	10	1	15.18	14.57
2	10	2	125.29	126.60
2	10	3	4.90	4.05
2	10	4	10.66	10.93
2	10	5*	5.30	5.63
2	10	6	9.64	8.71
2	11	-6*	4.21	3.13
2	11	-5	32.20	31.43
2	11	-4	10.00	8.89
2	11	-3	8.25	6.83
2	11	2	35.10	35.27
2	11	-1	64.86	64.73
2	11	0	13.80	12.80
2	11	1	47.79	47.88
2	11	2	5.58	3.17
2	11	3	45.56	45.04
2	11	4*	3.47	0.73
2	11	5	10.27	10.77
2	11	6	10.40	9.75
2	12	-6	9.65	8.66
2	12	-5	7.67	5.01
2	12	-4*	3.08	2.57
2	12	-3	41.33	41.55
2	12	-2*	4.23	4.33
2	12	1	76.82	76.95
2	12	0	35.23	34.45
2	12	1*	4.07	5.54
2	12	2	37.90	37.90
2	12	3	31.32	30.72
2	12	4	13.48	12.70
2	12	5	17.96	18.32
2	12	6*	4.16	0.80
2	13	6*	3.69	2.21
2	13	-5*	4.14	3.43
2	13	-4	17.45	17.12
2	13	-3	35.45	35.06
2	13	-2	64.82	64.06
2	13	1	5.56	4.80
2	13	0*	3.95	4.49
2	13	1	11.11	10.79
2	13	2	6.74	6.34
2	13	3	8.64	8.92
2	13	4*	5.28	1.81
2	13	5*	5.86	6.76
2	13	6	15.21	16.57
2	14	-6	6.32	6.14
2	14	-5	11.87	11.57

H	K	L	FOBS	FCLC
5	2	4	7.49	6.76
5	2	5*	3.27	4.38
5	2	6*	4.75	5.72
5	3	-7*	3.49	2.92
5	3	-6	9.46	10.65
5	3	-5	9.78	8.69
5	3	-4	39.43	39.23
5	3	3	47.88	48.55
5	3	2	13.44	9.15
5	3	1	33.91	32.35
5	3	0	[illegible]	29.23
5	3	1	40.61	41.04
5	3	2*	3.92	2.71
5	3	3	[illegible]	27.61
5	3	4	[illegible]	32.52
5	3	5	30.39	29.48
5	3	6*	[illegible]	3.57
5	4	-7	5.94	6.11
5	4	-6	12.97	11.86
5	4	5	16.99	16.79
5	4	-4*	2.91	3.28
5	4	-3	4.47	3.22
5	4	2	36.32	35.77
5	4	1	74.92	74.66
5	4	0	24.86	24.98
5	4	1	63.13	63.39
5	4	2	44.98	45.06
5	4	3	16.72	15.90
5	4	4	11.27	11.16
5	4	5*	3.32	1.11
5	4	6	14.13	13.90
5	5	7*	3.53	2.74
5	5	-6	16.52	16.90
5	5	-5*	4.90	0.52
5	5	-4*	4.35	3.06
5	5	3	7.65	2.82
5	5	-2	50.25	19.78
5	5	1	13.46	13.02
5	5	0	54.25	54.34
5	5	1	10.19	9.20
5	5	2	94.15	93.88
5	5	3*	4.74	1.06
5	5	4	7.70	6.72
5	5	5*	4.67	3.83
5	5	6	20.17	19.40
5	6	-7	7.49	5.78
5	6	-6	8.55	7.64
5	6	5	20.76	20.77
5	6	-4*	2.89	1.93
5	6	3	19.09	18.71
5	6	-2	27.85	26.71
5	6	1	71.14	70.56
5	6	0	6.94	4.97
5	6	1	74.99	73.03
5	6	2	40.61	40.45
5	6	3	5.99	2.83
5	6	4	9.59	9.49
5	6	5*	4.39	3.40
5	6	6*	4.49	7.57
5	7	-6	12.20	10.75
5	7	-5	9.32	9.65
5	7	-4	18.27	18.36
5	7	-3	46.32	46.74
5	7	-2	21.89	22.00
5	7	1	25.81	25.71
5	7	0	17.10	15.93
5	7	1	42.41	42.42
5	7	2	17.24	17.79
5	7	3	23.42	23.72
5	7	4	20.81	19.73
5	7	5	27.05	28.00
5	7	6	7.05	3.69
5	8	6	7.05	8.42
5	8	5	16.74	15.85
5	[illegible]	1	5.11	6.26

H	K	L	FOBS	FCLC
5	8	3	62.07	62.24
5	8	-2	47.75	47.45
5	8	-1	8.74	8.48
5	8	0	20.90	19.90
5	8	1*	2.90	1.86
5	8	2	44.35	45.41
5	8	3	12.59	12.95
5	8	4	14.01	14.21
5	8	5	6.11	4.60
5	9	-6*	3.51	0.93
5	9	-5	21.82	21.54
5	9	-4	26.62	27.32
5	9	-3	17.60	17.68
5	9	-2	20.61	20.51
5	9	-1	15.93	16.18
5	9	0	47.66	47.07
5	9	1	28.16	27.29
5	9	2	37.60	37.47
5	9	3	19.43	18.93
5	9	4	27.39	27.29
5	9	5	9.52	8.43
5	10	-6*	5.45	6.49
5	10	-5	7.21	4.50
5	10	-4	10.61	10.26
5	10	-3	15.48	15.42
5	10	-2	21.35	21.41
5	10	1	6.16	6.24
5	10	0	74.10	73.66
5	10	1	21.33	21.27
5	10	2*	3.02	2.07
5	10	3	5.85	5.12
5	10	4*	4.71	2.11
5	10	5*	4.27	5.70
5	11	-6*	3.68	3.37
5	11	-5	15.39	14.55
5	11	-4	14.92	15.51
5	11	-3*	3.86	2.21
5	11	-2	6.62	7.09
5	11	-1	29.05	29.57
5	11	0	20.66	20.63
5	11	1	49.62	49.21
5	11	2	19.70	18.35
5	11	3	16.27	15.00
5	11	4	16.91	17.02
5	11	5*	5.78	2.70
5	12	-6*	3.74	1.83
5	12	-5	13.85	14.04
5	12	-4	8.40	8.20
5	12	-3	50.97	50.45
5	12	-2	18.34	17.98
5	12	-1	10.15	10.06
5	12	0	34.58	34.64
5	12	1*	3.65	2.31
5	12	2	13.09	12.43
5	12	3	20.00	20.72
5	12	4*	3.58	3.28
5	12	5*	3.78	2.38
5	13	-5*	4.02	3.00
5	13	-4	30.36	29.39
5	13	-3	19.18	19.20
5	13	-2*	5.14	1.91
5	13	-1	13.61	13.63
5	13	0	17.51	17.70
5	13	1	10.03	9.88
5	13	2	9.32	9.54
5	13	3	16.38	15.47
5	13	4	21.86	22.45
5	14	-5*	4.36	4.63
5	14	-4*	3.59	2.19
5	14	-3	11.37	11.13
5	14	-2	18.90	18.60
5	14	1	32.94	33.08
5	14	0	16.69	16.83
5	14	1	21.64	22.21
5	14	2	19.18	19.36

H	K	L	FOBS	FCLC
5	14	3	15.03	14.94
5	14	4*	6.21	3.79
5	15	-5*	3.83	0.49
5	15	-4*	3.68	3.81
5	15	-3*	3.54	3.19
5	15	-2	18.57	19.24
5	15	-1	16.53	16.53
5	15	0	17.75	17.94
5	15	1	10.31	10.80
5	15	2	37.53	37.34
5	15	3*	3.66	1.42
5	15	4*	3.84	0.28
5	16	-4*	3.77	0.33
5	16	-3	10.31	9.80
5	16	-2	8.33	7.79
5	16	-1	27.82	28.80
5	16	0	8.73	7.99
5	16	1	33.73	34.20
5	16	2	12.73	15.31
5	16	3*	5.78	3.61
5	17	-4*	3.89	1.81
5	17	-3	18.25	19.13
5	17	-2	13.00	13.25
5	17	-1*	4.48	6.56
5	17	0*	3.63	3.16
5	17	1	15.16	15.20
5	17	2	14.86	15.93
5	17	3	9.17	10.27
5	18	-3	16.14	16.33
5	18	-2	19.92	21.24
5	18	-1*	5.10	5.42
5	18	0*	5.56	4.89
5	18	1*	3.80	3.18
5	18	2	20.89	20.97
5	19	-2	7.74	9.21
5	19	-1*	3.87	0.86
5	19	0	15.36	16.32
5	19	1*	5.07	3.54
5	19	2	9.73	10.49
5	20	-1*	5.16	3.76
5	20	0	18.70	21.42
6	0	-6*	3.36	0.16
6	0	-4	26.44	26.00
6	0	-2	71.48	71.02
6	0	0	30.06	29.68
6	0	2	35.75	36.60
6	0	4	31.89	31.30
6	0	6	17.73	17.61
6	1	-7*	3.60	3.09
6	1	-6*	4.71	4.93
6	1	-5	16.88	15.93
6	1	-4	24.32	24.54
6	1	-3	15.79	16.23
6	1	-2	52.04	52.27
6	1	-1	55.99	55.16
6	1	0	45.29	45.02
6	1	1	27.07	26.84
6	1	2	27.98	27.82
6	1	3	40.50	40.24
6	1	4*	5.08	3.46
6	1	5	6.21	7.04
6	1	6*	3.70	2.87
6	2	-7*	3.62	5.83
6	2	-6	12.14	12.46
6	2	-5	13.45	14.27
6	2	-4	26.51	26.83
6	2	-3	9.84	11.56
6	2	2	19.35	19.35
6	2	-1	52.66	51.99
6	2	0	16.49	16.26
6	2	1	40.60	39.47
6	2	2	26.59	26.23
6	2	3	55.40	55.38
6	2	4	11.39	11.01
6	2	5	12.29	12.61

H	K	L	FOBS	FCLC
6	2	6*	3.96	4.41
6	3	-7	15.68	14.75
6	3	-6	5.72	5.59
6	3	-5	18.43	17.96
6	3	-4	14.55	14.84
6	3	-3	15.02	14.87
6	3	-2	5.30	3.13
6	3	-1	18.14	18.32
6	3	0	56.17	55.85
6	3	1	55.00	55.76
6	3	2	41.39	41.41
6	3	3	13.60	13.81
6	3	4*	3.23	4.25
6	3	5*	3.48	3.64
6	4	-6	15.16	14.73
6	4	-5	19.53	19.51
6	4	-4	10.34	10.79
6	4	-3	47.41	47.11
6	4	-2	21.23	20.29
6	4	-1	13.12	12.09
6	4	0	33.56	33.38
6	4	1	25.97	25.35
6	4	2	50.45	50.06
6	4	3*	4.32	3.02
6	4	4*	3.27	4.99
6	4	5	23.00	21.67
6	5	-6*	5.20	1.62
6	5	-5*	3.23	5.16
6	5	-4	21.07	20.50
6	5	-3*	2.86	1.76
6	5	-2	100.74	103.00
6	5	-1	5.87	5.63
6	5	0	19.37	19.56
6	5	1	5.90	6.01
6	5	2	15.76	16.71
6	5	3	7.45	7.54
6	5	4	19.83	18.77
6	5	5	6.19	3.61
6	6	-6	9.18	10.19
6	6	-5	16.04	15.93
6	6	-4	15.41	15.18
6	6	-3	54.66	54.80
6	6	-2	7.30	7.17
6	6	-1	7.29	7.33
6	6	0	29.51	28.74
6	6	1	31.61	30.99
6	6	2	31.81	31.66
6	6	3	11.60	11.06
6	6	4	5.87	3.99
6	6	5	25.27	24.33
6	7	-6	6.20	4.63
6	7	-5	15.88	15.77
6	7	-4	8.58	7.65
6	7	-3	12.84	12.09
6	7	-2	19.96	19.88
6	7	-1	14.26	13.70
6	7	0	41.46	40.87
6	7	1	54.36	54.38
6	7	2	19.17	19.44
6	7	3	9.75	9.79
6	7	4	9.82	9.18
6	7	5*	4.61	1.68
6	8	-6	15.69	16.00
6	8	-5	12.11	10.12
6	8	-4	19.59	19.17
6	8	-3	7.41	6.44
6	8	2	12.28	11.56
6	8	1	27.79	27.51
6	8	0	28.31	28.06
6	8	1	21.09	21.63
6	8	2	32.54	32.27
6	8	3	41.04	40.12
6	8	4	8.57	7.04
6	8	5	9.92	7.74
6	9	6*	3.66	2.76

H	K	L	FOBS	FCLC
6	9	-5	7.68	5.39
6	9	-4	21.88	21.59
6	9	-3	13.46	12.49
6	9	-2	42.84	43.34
6	9	-1	32.97	33.09
6	9	0	31.73	31.22
6	9	1	32.56	32.71
6	9	2	21.09	21.55
6	9	3	24.99	23.99
6	9	4	8.38	9.57
6	9	5*	4.88	2.73
6	10	-6*	5.90	1.07
6	10	-5*	3.53	0.57
6	10	-4	18.34	17.52
6	10	-3	16.82	15.56
6	10	-2	44.42	44.99
6	10	-1	9.37	9.30
6	10	0	17.52	16.94
6	10	1*	3.09	0.52
6	10	2	20.83	20.34
6	10	3	9.92	11.15
6	10	4	23.42	21.83
6	10	5*	3.81	4.54
6	11	-5	12.44	13.06
6	11	-4	10.70	10.10
6	11	-3	9.99	9.68
6	11	-2	19.64	18.68
6	11	-1	39.50	39.22
6	11	0	24.30	24.82
6	11	1	9.65	8.83
6	11	2	14.85	14.03
6	11	3	28.21	28.60
6	11	4	7.18	5.20
6	12	-5	12.11	10.46
6	12	-4	19.88	17.55
6	12	-3*	3.37	4.89
6	12	-2	14.45	14.51
6	12	-1	33.86	33.95
6	12	0*	3.87	3.68
6	12	1	22.72	23.35
6	12	2	7.45	6.19
6	12	3	29.38	29.85
6	12	4	8.83	8.74
6	13	-5	7.43	6.79
6	13	-4	10.65	10.74
6	13	-3	9.27	9.28
6	13	-2	11.15	10.60
6	13	-1	13.98	12.40
6	13	0	32.85	33.11
6	13	1	22.59	22.25
6	13	2	29.32	31.09
6	13	3	7.55	6.57
6	13	4*	3.83	0.89
6	14	-5	11.15	11.32
6	14	-4*	3.71	3.20
6	14	-3	16.53	16.65
6	14	-2	13.72	13.44
6	14	-1	15.97	16.66
6	14	0	13.54	13.41
6	14	1	8.62	6.95
6	14	2	29.85	29.39
6	14	3*	4.21	6.45
6	14	4*	5.43	2.33
6	15	-4*	6.27	7.54
6	15	-3*	3.69	2.42
6	15	-2	41.72	41.10
6	15	-1*	4.65	7.35
6	15	0	11.68	12.89
6	15	1	6.78	7.37
6	15	2	10.51	10.40
6	15	3	10.05	10.39
6	16	-4	9.32	9.28
6	16	-3	25.99	26.86
6	16	-2*	3.73	3.57
6	16	-1*	6.05	8.04

H	K	L	FOBS	FCLC
6	16	0	7.75	9.37
6	16	1	14.33	14.55
6	16	2*	4.80	4.97
6	16	3*	5.07	4.95
6	17	-3*	3.91	5.21
6	17	-2	15.68	16.00
6	17	-1	7.35	6.07
6	17	0	11.93	13.28
6	17	1	23.63	22.97
6	17	2*	3.93	2.51
6	18	-2	7.27	4.37
6	18	-1*	3.88	3.76
6	18	0	11.52	14.69
6	18	1*	5.99	2.20
6	19	-1	9.20	9.95
6	19	0	10.39	9.13
7	0	-6	28.77	26.83
7	0	-4	26.73	27.17
7	0	-2	16.08	16.23
7	0	0	37.97	38.66
7	0	2	52.06	51.77
7	0	4*	3.43	4.10
7	1	-6*	3.56	0.19
7	1	-5	27.06	26.88
7	1	-4	10.37	9.43
7	1	-3	34.53	34.38
7	1	-2	39.58	39.98
7	1	-1	11.65	11.90
7	1	0	23.04	22.56
7	1	1	26.61	26.40
7	1	2	10.90	10.45
7	1	3	33.20	33.36
7	1	4	16.62	16.87
7	1	5*	3.66	2.10
7	2	-6*	3.75	1.46
7	2	-5*	3.49	4.39
7	2	-4	9.55	8.88
7	2	-3	19.63	20.09
7	2	-2	17.90	17.26
7	2	-1	87.61	87.50
7	2	0	31.78	30.96
7	2	1	6.39	6.36
7	2	2	23.35	22.75
7	2	3*	5.09	4.07
7	2	4	14.80	13.68
7	2	5	10.65	9.75
7	3	-6*	3.58	5.77
7	3	-5*	5.17	4.89
7	3	-4	20.81	20.99
7	3	-3	14.70	14.32
7	3	-2	45.24	45.58
7	3	-1	44.11	43.48
7	3	0	5.73	0.50
7	3	1	25.94	25.68
7	3	2	10.16	9.69
7	3	3	27.41	27.11
7	3	4*	3.48	1.29
7	3	5	16.69	15.58
7	4	-6	13.94	13.71
7	4	-5	8.98	7.64
7	4	-4	25.53	24.74
7	4	-3	16.56	17.01
7	4	-2	9.25	9.41
7	4	-1	6.12	3.58
7	4	0	16.47	14.81
7	4	1	51.75	50.98
7	4	2	7.84	8.66
7	4	3	24.26	23.33
7	4	4	16.83	16.85
7	4	5	6.51	4.15
7	5	-6	12.58	11.40
7	5	-5*	3.44	4.92
7	5	-4	23.79	23.36
7	5	-3*	3.07	1.27
7	5	-2*	3.27	1.59

H	K	L	FOBS	FCLC
7	5	-1*	2.91	0.28
7	5	0	52.94	52.83
7	5	1	10.56	9.14
7	5	2	14.63	15.98
7	5	3	6.25	4.35
7	5	4	34.93	33.02
7	5	5*	3.76	1.22
7	6	-6	8.93	8.49
7	6	-5	6.03	5.42
7	6	-4	19.75	18.83
7	6	-3	21.38	21.06
7	6	-2*	4.10	5.92
7	6	-1	18.04	18.03
7	6	0	9.75	9.48
7	6	1	52.43	51.24
7	6	2*	4.66	2.56
7	6	3	27.34	27.11
7	6	4	15.49	14.93
7	6	5*	3.78	1.39
7	7	-6	7.39	6.37
7	7	-5	8.04	5.63
7	7	-4	18.20	18.21
7	7	-3	16.28	16.29
7	7	-2	22.33	21.66
7	7	-1	41.80	43.01
7	7	0	12.46	13.28
7	7	1	18.91	18.48
7	7	2	8.53	8.29
7	7	3	27.97	28.10
7	7	4*	5.93	6.70
7	7	5	15.24	13.54
7	8	-6*	3.75	2.12
7	8	-5*	5.64	1.52
7	8	-4	10.06	16.50
7	8	-3	11.81	11.07
7	8	-2	12.22	11.82
7	8	-1	62.24	61.41
7	8	0	30.09	30.50
7	8	1*	4.56	3.04
7	8	2	11.89	10.67
7	8	3*	3.74	3.69
7	8	4	19.17	18.00
7	9	-5	14.07	13.89
7	9	-4	7.41	4.70
7	9	-3	30.51	30.19
7	9	-2	30.74	31.10
7	9	-1	15.65	15.65
7	9	0	29.35	29.38
7	9	1	13.00	12.50
7	9	2	17.71	18.17
7	9	3	14.91	14.82
7	9	4	11.52	12.05
7	10	-5*	3.71	0.56
7	10	-4	15.32	16.01
7	10	-3*	3.83	1.84
7	10	-2	11.49	12.21
7	10	-1	16.92	16.80
7	10	0	26.83	26.90
7	10	1	7.13	6.02
7	10	2	34.81	34.41
7	10	3	6.26	9.10
7	10	4*	4.06	1.85
7	11	-5	22.84	21.61
7	11	-4	6.53	7.31
7	11	-3	18.26	18.29
7	11	-2	20.58	20.32
7	11	-1*	3.36	4.04
7	11	0*	4.39	0.94
7	11	1	17.66	18.84
7	11	2*	5.87	4.94
7	11	3	27.73	27.57
7	11	4	8.16	7.20
7	12	-5*	3.86	3.61
7	12	-4*	3.70	3.10
7	12	-3	12.47	12.99

H	K	L	FOBS	FCLC
7	12	-2	11.81	11.61
7	12	-1	48.38	48.11
7	12	0	15.92	14.36
7	12	1*	3.50	1.17
7	12	2	19.23	19.98
7	12	3*	3.78	4.35
7	13	-4	11.40	11.46
7	13	-3*	5.23	5.18
7	13	-2	32.61	[illegible]
7	13	-1	15.05	16.56
7	13	0	6.00	5.72
7	13	1	12.02	11.87
7	13	2*	[illegible]	4.56
7	13	3	[illegible]	[illegible]
7	14	-4	11.13	11.47
7	14	-3	6.75	5.08
7	14	2	7.63	5.72
7	14	1	9.91	10.55
7	14	0	6.91	9.62
7	14	1	22.78	22.85
7	14	2	7.13	8.03
7	14	3	10.58	9.33
7	15	3*	3.99	1.41
7	15	-2*	4.96	3.74
7	15	1*	3.73	1.01
7	15	0	21.01	21.19
7	15	1	11.72	12.52
7	15	2*	3.91	4.48
7	16	3	12.38	11.35
7	16	2*	[illegible]	0.90
7	16	1	[illegible]	9.20
7	16	0*	[illegible]	2.69
7	16	1	22.70	13.60
7	16	2	8.05	6.50
7	17	-2*	3.98	2.37
7	17	-1	17.06	18.15
7	17	0	9.68	9.81
7	17	1*	4.05	3.97
8	0	-6	10.34	9.07
8	0	-4*	3.36	0.35
8	0	-2	31.74	30.76
8	0	0	48.13	47.99
8	0	2	18.83	18.00
8	0	4	18.75	19.25
8	1	-6	9.98	6.31
8	1	-5*	4.23	4.84
8	1	-4*	4.83	0.80
8	1	-3	25.02	24.23
8	1	-2	15.34	14.18
8	1	-1	22.81	21.89
8	1	0	36.17	36.50
8	1	1	25.70	24.57
8	1	2	27.91	26.91
8	1	3	12.34	12.25
8	1	4*	5.71	6.95
8	2	-6*	4.33	3.69
8	2	-5	11.72	10.90
8	2	-4	20.39	19.89
8	2	3	12.99	13.40
8	2	2	27.45	27.95
8	2	1	11.15	11.96
8	2	0	13.01	12.88
8	2	1	42.52	43.02
8	2	2	8.82	8.24
8	2	3	6.95	6.93
8	2	4	10.92	10.66
8	3	-6	8.72	9.26
8	3	-5	27.11	26.09
8	3	-4	6.35	5.11
8	3	-3	30.77	30.19
8	3	-2	10.40	10.31
8	3	-1*	3.13	2.73
8	3	0*	4.44	2.48
8	3	1	21.16	21.19
8	3	2	27.81	28.98

H	K	L	FOBS	FCLC
8	11	1	16.11	15.15
8	11	0	14.43	14.16
8	11	1	19.17	19.13
8	11	2	14.18	14.73
8	11	3*	3.91	4.13
8	12	0	5.23	5.51
8	12	1	8.15	10.05
8	12	2	19.86	19.37
8	12	1	6.30	4.27
8	12	0	6.71	7.93
8	12	1	27.56	28.03
8	12	2*	4.15	2.35
8	13	0	8.17	4.94
8	13	1	13.03	13.42
8	13	2*	6.81	6.68
8	13	-1*	3.75	4.98
8	13	0	8.71	8.56
8	13	1	11.38	12.89
8	14	0	17.08	19.53
8	14	1	14.49	14.76
8	14	-2*	3.86	1.59
8	14	-1	15.64	15.98
8	14	0	8.95	9.31
8	14	1	9.40	8.77
8	14	2*	4.50	6.26
8	15	-2*	4.94	2.46
8	15	1*	3.94	2.20
8	15	0	29.70	30.79
8	15	1*	4.00	2.68
8	16	1	21.75	23.80
8	16	0*	4.13	3.64
9	0	-4	36.92	36.63
9	0	2	31.57	32.76
9	0	0*	3.39	1.83
9	0	2	24.26	24.50
9	1	-5*	3.76	5.05
9	1	-4*	3.63	1.16
9	1	3	32.44	32.91
9	1	-2	12.99	12.48
9	1	-1	25.22	25.52
9	1	0	26.69	28.12
9	1	1	6.99	7.30
9	1	2	17.95	17.88
9	1	3	9.75	10.85
9	2	-5*	3.77	0.53
9	2	-4*	4.20	2.31
9	2	-3	15.49	15.27
9	2	-2	10.88	9.82
9	2	-1*	4.77	3.88
9	2	0	12.87	14.26
9	2	1	44.45	45.64
9	2	2	12.19	11.82
9	2	3	7.69	6.29
9	3	-5*	6.17	6.58
9	3	-4	7.83	8.64
9	3	3*	5.50	6.11
9	3	2	23.15	22.80
9	3	1	14.12	14.58
9	3	0	30.25	30.67
9	3	1	22.08	21.71
9	3	2*	4.68	3.51
9	3	3	11.64	11.98
9	4	5	13.54	12.36
9	4	-4	17.88	18.25
9	4	-3*	5.27	4.13
9	4	-2	27.99	27.92
9	4	1	9.86	7.45
9	4	0	14.58	14.27
9	4	1*	3.51	1.81
9	4	2*	4.79	1.99
9	4	3	21.55	20.67
9	5	-5*	3.83	0.98
9	5	-4	16.37	16.15
9	5	-3	7.33	5.54
9	5	-2	19.85	19.55
9	5	-1*	4.38	1.67
9	5	0*	4.28	1.84
9	5	1*	3.56	1.82
9	5	2	21.13	21.54
9	5	3*	4.34	3.25
9	6	-5	14.12	13.58
9	6	-4	9.89	10.76
9	6	3*	3.61	0.94
9	6	2	23.27	23.36
9	6	-1	9.29	10.07
9	6	0	9.20	8.85
9	6	1	10.02	8.93
9	6	2*	3.72	1.61
9	6	3	22.41	22.13
9	7	-4	11.49	10.08
9	7	-3	8.21	7.34
9	7	-2	13.10	12.93
9	7	1	17.60	16.76
9	7	0	14.18	14.60
9	7	1	21.77	22.29
9	7	2*	5.45	4.20
9	7	3	8.64	8.18
9	8	4*	3.82	1.29
9	8	-3	9.44	7.90
9	8	-2	17.95	18.40
9	8	1	7.21	1.50
9	8	0	10.44	10.88
9	8	1	32.93	33.32
9	8	2	10.43	11.58
9	8	3*	3.96	3.63
9	9	-4*	3.89	0.68
9	9	-3	16.59	17.30
9	9	-2	7.06	8.20
9	9	-1	23.94	24.38
9	9	0	20.78	21.16
9	9	1	6.81	8.46
9	9	2	19.91	21.00
9	10	4	24.48	24.85
9	10	3*	5.16	0.40
9	10	2	19.92	19.95
9	10	1*	3.73	1.91
9	10	0*	3.75	2.78
9	10	1	11.33	10.79
9	10	2	16.82	17.25
9	11	3	25.74	26.63
9	11	2	9.60	8.34
9	11	-1	12.11	12.65
9	11	0	13.56	15.50
9	11	1*	3.90	4.82
9	11	2*	3.99	2.26
9	12	-3	9.44	10.92
9	12	-2*	3.92	3.55
9	12	-1*	5.01	4.73
9	12	0	9.83	9.31
9	12	1	23.97	25.91
9	13	2	12.67	14.07
9	13	-1*	6.40	5.74
9	13	0	21.57	23.97
10	0	-4	7.61	8.79
10	0	-2	7.14	8.74
10	0	0	21.73	22.74
10	0	2	17.73	18.16
10	1	-4	10.25	10.14
10	1	-3*	3.77	3.80
10	1	2	7.20	7.77
10	1	-1	19.42	20.39
10	1	0*	5.22	1.26
10	1	1	15.19	15.15
10	1	2	14.02	13.83
10	2	-4*	5.76	6.12
10	2	-3	9.99	11.00
10	2	-2	18.13	18.90
10	2	-1	7.70	7.46
10	2	0	14.41	16.47
10	2	1	7.77	7.83
10	2	2*	4.83	5.52
10	3	-4	13.69	13.06
10	3	-2*	5.71	1.68
10	3	-1	26.52	27.08
10	3	0*	3.70	2.75
10	3	1*	4.25	3.76
10	3	2*	3.88	0.68
10	4	-4*	3.90	1.80
10	4	-3	12.23	11.26
10	4	-2	22.63	23.57
10	4	-1	21.01	21.88
10	4	0*	3.73	2.60
10	4	1*	21.78	22.63
10	4	2*	3.91	4.52
10	5	4*	3.92	3.59
10	5	-3*	4.76	0.92
10	5	-2	18.18	18.93
10	5	-1*	5.24	6.87
10	5	0	6.93	4.92
10	5	1*	3.85	0.77
10	5	2	28.43	29.47
10	6	-3	9.58	0.90
10	6	-2	14.27	15.19
10	6	-1	21.93	21.45
10	6	0*	5.18	7.53
10	6	1	24.78	25.55
10	6	2*	5.60	1.27
10	7	-3	25.81	26.13
10	7	-2*	3.86	2.73
10	7	-1	20.54	21.47
10	7	0*	4.93	4.09
10	7	1	9.11	5.57
10	7	2	7.15	7.01
10	8	3*	6.59	0.92
10	8	2	23.83	23.24
10	8	-1*	6.28	6.13
10	8	0	8.24	10.15
10	8	1*	3.97	5.75
10	9	-3*	4.88	2.44
10	9	-2	9.18	10.20
10	9	1	8.29	9.07
10	9	0	7.48	4.36
10	9	1	7.89	9.54
10	10	0	16.26	16.41
10	10	-1*	4.38	2.32
10	10	0	16.26	16.41
10	11	-1	13.31	15.34
11	0	-2	27.47	28.28
11	0	0	21.15	21.82
11	1	-3	6.84	7.42
11	1	2*	3.95	2.30
11	1	1	23.58	24.45
11	1	0	7.47	8.52
11	1	1	9.93	10.15
11	2	2*	3.97	2.57
11	2	-1	15.68	17.67
11	2	0*	3.98	6.13
11	2	1*	4.03	5.41
11	3	-2	8.91	7.82
11	3	-1	7.45	5.46
11	3	0	14.35	14.37
11	4	2	13.24	13.43
11	4	-1*	3.97	0.79
11	4	0	16.77	17.81
11	5	-2	11.52	13.15
11	5	-1*	4.00	3.00
11	5	0	9.68	10.19
11	6	-1*	4.62	4.51

H	K	L	FOBS	FCLC
3	7	3	27.87	28.08
3	7	4	8.79	8.96
3	7	5	20.00	20.06
3	7	6	23.63	23.89
3	7	7	24.75	24.76
3	7	8	23.56	23.49
3	7	9	9.59	9.62
3	7	10	2.78	2.94
3	7	11	10.17	9.83
3	7	12	8.21	7.84
3	7	13	10.09	9.91
3	7	14	17.60	17.54
3	7	15	12.74	12.76
3	7	16	7.03	6.80
3	7	17	9.74	9.40
3	7	18	5.69	5.17
3	7	19	2.42	1.59
3	7	20	6.17	5.83
3	7	21	16.53	16.16
3	8	0	15.57	15.87
3	8	1	3.54	3.54
3	8	2	19.57	19.81
3	8	3	21.52	22.17
3	8	4	36.10	37.31
3	8	5	21.14	21.84
3	8	6	15.14	15.18
3	8	7	19.51	19.55
3	8	8	7.79	7.80
3	8	9	7.36	7.55
3	8	10	13.17	13.59
3	8	11	9.87	10.07
3	8	12	10.57	10.87
3	8	13	3.06	3.27
3	8	14	10.39	10.76
3	8	15	7.43	6.99
3	8	16	16.82	16.20
3	8	17	20.24	19.68
3	8	18	13.87	13.66
3	8	19	7.41	7.19
3	9	0	8.48	8.73
3	9	1	24.62	25.59
3	9	2	16.66	16.89
3	9	3	12.87	13.09
3	9	4	14.52	14.74
3	9	5	8.73	8.68
3	9	6	14.50	14.83
3	9	7	14.62	14.67
3	9	8	9.32	9.30
3	9	9	11.85	12.11
3	9	10	5.18	5.51
3	9	11	5.26	5.11
3	9	12	3.74	3.36
3	9	13	5.66	5.46
3	9	14	5.20	4.84
3	9	15	4.98	4.81
3	9	16	8.99	8.08
3	9	17	2.37	2.10
3	9	18	8.40	8.31
3	10	0	7.66	7.68
3	10	1	9.61	9.84
3	10	2	9.24	9.33
3	10	3	14.55	14.78
3	10	4	14.72	15.05
3	10	5	8.64	8.81
3	10	6	[illegible]	[illegible]
3	10	7	11.0[illegible]	[illegible]
3	10	8	[illegible]	[illegible]
3	10	9	[illegible]	[illegible]
3	10	10	15.[illegible]	15.[illegible]
3	10	11	1[illegible]	14.31
3	10	12	[illegible]	[illegible]
3	10	13	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
3	10	14	19.93	19.13
3	10	15	15.01	14.60
3	10	16	6.99	6.85
3	11	0	18.67	18.09
3	11	1	5.13	5.08
3	11	2	7.56	7.08
3	11	3	6.03	5.73
3	11	4	19.86	18.99
3	11	5	16.69	16.16
3	11	6	5.96	5.74
3	11	7	16.68	16.16
3	11	8	23.28	22.37
3	11	9	4.91	4.77
3	11	10	8.03	7.65
3	11	11	6.00	6.32
3	11	12	4.91	4.36
3	11	13	4.51	3.97
3	12	0	6.07	5.73
3	12	1	9.64	9.33
3	12	2	8.84	8.57
3	12	3	5.46	5.22
3	12	4	12.11	11.77
3	12	5	10.36	9.95
3	12	6	10.34	9.95
3	12	7	4.20	4.40
3	12	8	6.45	6.07
3	12	9	10.79	10.41
3	12	10	8.00	7.76
3	13	0	2.45	2.69
3	13	1	13.86	13.72
3	13	2	8.75	8.77
3	13	3	10.38	10.17
4	0	0	24.34	24.88
4	0	1	25.96	26.20
4	0	2	4.89	4.62
4	0	3	8.38	8.64
4	0	4	5.41	5.60
4	0	5	25.26	25.59
4	0	6	27.61	28.30
4	0	7	33.88	34.10
4	0	8	26.55	27.55
4	0	9	14.60	14.73
4	0	10	27.82	28.29
4	0	11	12.05	12.52
4	0	12	18.87	18.68
4	0	13	32.22	33.08
4	0	14	11.14	11.10
4	0	15	1.71	1.41
4	0	16*	0.89	0.76
4	0	17	2.46	1.34
4	0	18	2.47	2.20
4	0	19	3.65	3.53
4	0	20	12.14	12.15
4	0	21	6.70	6.72
4	0	22	2.98	2.76
4	1	0	18.47	19.08
4	1	1	27.55	28.31
4	1	2	3.19	3.00
4	1	3	25.27	25.91
4	1	4	11.29	11.42
4	1	5	21.66	21.95
4	1	6	10.79	10.79
4	1	7	4.58	4.52
4	1	8	16.98	17.42
4	1	9	12.61	12.64
4	1	10	3.91	3.69
4	1	11	12.61	12.56
4	1	12	12.5[illegible]	12.91
4	1	13	18.52	18.70
4	1	14	6.40	6.19
4	1	15	15.53	15.58
4	1	16	17.06	13.07

H	K	L	FOBS	FCLC
4	1	17	7.53	7.38
4	1	18	8.74	8.62
4	1	19	20.50	20.90
4	1	20	3.33	3.11
4	1	21	8.29	8.01
4	1	22	3.91	3.81
4	2	0	10.45	10.59
4	2	1	8.73	8.77
4	2	2	10.42	10.72
4	2	3	20.24	20.51
4	2	4	13.59	13.79
4	2	5	19.10	19.51
4	2	6	9.57	9.36
4	2	7	10.35	10.66
4	2	8	25.88	26.60
4	2	9	22.05	22.50
4	2	10	18.12	18.21
4	2	11	2.39	0.82
4	2	12	9.53	9.45
4	2	13	9.50	9.42
4	2	14	10.67	10.82
4	2	15	17.55	17.78
4	2	16	16.27	16.57
4	2	17	9.03	8.98
4	2	18	9.73	9.68
4	2	19	4.25	3.97
4	2	20	12.87	13.09
4	2	21	10.70	10.71
4	3	0	2.58	2.70
4	3	1	26.08	26.57
4	3	2	36.15	36.89
4	3	3	43.12	43.90
4	3	4	10.78	10.72
4	3	5	13.28	13.40
4	3	6	19.73	19.90
4	3	7	7.50	7.45
4	3	8	4.18	4.22
4	3	9	16.58	16.61
4	3	10	15.51	15.72
4	3	11	12.95	13.13
4	3	12	8.24	8.06
4	3	13	8.40	8.30
4	3	14	11.22	11.20
4	3	15	10.95	10.72
4	3	16	11.36	11.15
4	3	17	11.88	11.87
4	3	18	3.41	3.12
4	3	19	9.44	9.45
4	3	20	9.64	9.73
4	3	21	11.19	11.44
4	4	0	10.49	10.26
4	4	1	6.12	6.05
4	4	2	11.67	11.65
4	4	3	4.64	4.30
4	4	4	12.47	12.63
4	4	5	12.10	12.13
4	4	6	18.57	18.68
4	4	7	11.59	11.49
4	4	8	11.87	11.68
4	4	9	32.92	33.37
4	4	10	17.48	17.47
4	4	11	12.16	12.14
4	4	12	10.65	10.71
4	4	13	8.71	8.74
4	4	14	8.35	8.08
4	4	15	19.39	19.43
4	4	16	9.42	9.56
4	4	17	10.7[illegible]	10.94
4	4	18	5.21	4.95
4	4	19	9.05	9.04
4	4	20	6.39	6.52
4	5	0	10.9[illegible]	10.79

H	K	L	FOBS	FCLC
4	5	1	3.35	2.81
4	5	2	23.25	23.53
4	5	3	14.07	14.14
4	5	4	13.46	13.33
4	5	5	14.91	14.72
4	5	6	12.48	12.41
4	5	7	13.58	13.61
4	5	8	8.49	8.44
4	5	9	13.01	13.07
4	5	10	11.58	11.53
4	5	11	10.84	10.82
4	5	12	12.41	12.51
4	5	13	10.27	10.15
4	5	14	14.27	14.06
4	5	15	13.91	13.93
4	5	16	12.61	12.84
4	5	17	7.59	7.75
4	5	18	8.85	9.27
4	5	19	6.74	6.85
4	6	0	12.65	12.87
4	6	1	14.58	14.46
4	6	2	14.48	14.11
4	6	3	9.05	8.92
4	6	4	27.32	27.12
4	6	5	19.01	18.95
4	6	6	3.09	3.12
4	6	7	14.59	14.49
4	6	8	21.16	20.64
4	6	9	32.19	31.63
4	6	10	1.41	1.00
4	6	11	4.85	4.61
4	6	12	18.39	18.77
4	6	13	18.74	18.82
4	6	14	12.17	11.95
4	6	15	5.32	5.49
4	6	16	7.93	7.98
4	6	17	4.40	4.33
4	6	18	1.86	2.21
4	7	0	4.73	4.74
4	7	1	18.88	18.56
4	7	2	27.64	27.06
4	7	3	6.64	6.40
4	7	4	9.91	9.60
4	7	5	11.78	11.43
4	7	6	9.95	9.68
4	7	7	9.01	8.97
4	7	8	3.82	3.62
4	7	9	7.20	7.04
4	7	10	12.65	12.30
4	7	11	6.46	6.49
4	7	12	3.41	3.12
4	7	13	4.23	4.50
4	7	14	9.38	9.60
4	7	15	6.22	6.40
4	7	16	11.60	11.74
4	7	17	7.13	7.19
4	8	0	4.47	4.32
4	8	1	11.60	11.69
4	8	2	6.63	6.42
4	8	3	7.08	6.95
4	8	4	15.84	15.71
4	8	5	9.99	9.85
4	8	6	4.55	4.41
4	8	7	16.34	16.05
4	8	8	10.28	10.19
4	8	9	14.36	14.24
4	8	10	6.51	6.12
4	8	11	2.38	2.22
4	8	12	8.69	8.91
4	8	13	7.03	7.00
4	8	14	6.47	6.48
4	8	15	8.53	8.6[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
4	8	16	11.35	11.57
4	9	0	4.71	4.70
4	9	1	15.05	14.95
4	9	2	26.66	26.70
4	9	3	7.19	7.13
4	9	4	12.38	12.45
4	9	5	12.57	12.72
4	9	6	14.90	15.17
4	9	7	9.15	8.95
4	9	8	8.11	8.16
4	9	9	4.66	4.38
4	9	10	3.64	3.38
4	9	11	11.56	11.75
4	9	12	10.85	10.93
4	9	13	4.12	3.96
4	9	14	7.42	7.28
4	10	0	6.62	6.64
4	10	1	4.56	4.35
4	10	2	1.28	0.66
4	10	3	3.27	2.99
4	10	4	3.84	3.60
4	10	5	9.58	9.60
4	10	6	4.61	4.25
4	10	7	5.29	5.06
4	10	8	14.23	14.25
4	10	9	15.15	15.18
4	10	10	13.44	13.74
4	10	11	8.38	8.20
4	11	0	1.41	1.47
4	11	1	6.12	5.99
4	11	2	5.10	5.09
4	11	3	11.75	11.80
4	11	4	8.98	8.92
4	11	5	6.68	6.70
4	11	6	8.28	8.15
4	11	7	1.19	1.29
5	0	1	18.16	18.23
5	0	2	11.24	11.00
5	0	3	6.58	6.04
5	0	4	15.73	15.49
5	0	5	6.19	6.28
5	0	6	17.30	17.19
5	0	7	12.88	12.98
5	0	8	8.60	8.65
5	0	9	6.47	6.44
5	0	10	5.98	5.81
5	0	11	11.18	11.00
5	0	12	2.21	2.11
5	0	13	4.42	4.63
5	0	14	5.02	5.03
5	0	15	2.82	2.33
5	0	16	10.61	10.76
5	0	17	13.11	13.58
5	1	0	15.98	15.85
5	1	1	20.85	20.65
5	1	2	13.53	13.58
5	1	3	14.80	14.75
5	1	4	3.34	2.89
5	1	5	5.51	5.10

H	K	L	FOBS	FCLC
5	1	6	13.20	13.12
5	1	7	8.84	8.73
5	1	8	12.17	12.26
5	1	9	5.79	5.49
5	1	10	15.27	15.27
5	1	11	13.75	13.86
5	1	12	12.52	12.54
5	1	13	4.97	5.23
5	1	14	2.04	2.00
5	1	15	6.34	6.13
5	1	16	10.28	10.42
5	1	17	10.09	10.45
5	2	0	7.82	7.70
5	2	1	22.51	22.54
5	2	2	4.98	4.77
5	2	3	12.97	12.88
5	2	4	11.88	11.75
5	2	5	5.80	5.39
5	2	6	6.50	6.39
5	2	7	16.24	16.21
5	2	8	5.51	5.36
5	2	9	11.05	11.16
5	2	10	18.72	18.68
5	2	11	7.69	7.62
5	2	12	19.87	19.63
5	2	13	8.00	7.94
5	2	14	2.56	2.29
5	2	15	6.04	5.95
5	2	16	2.57	2.65
5	2	17	9.04	9.09
5	3	0	9.90	9.73
5	3	1	4.67	4.42
5	3	2	2.46	2.33
5	3	3	1.24	0.47
5	3	4	8.92	8.85
5	3	5	13.42	13.33
5	3	6	21.49	21.25
5	3	7	12.29	12.09
5	3	8	4.74	4.53
5	3	9	9.60	9.54
5	3	10	12.49	12.33
5	3	11	8.22	8.07
5	3	12	6.08	6.06
5	3	13	2.11	2.22
5	3	14	2.49	2.79
5	3	15	4.34	4.41
5	3	16	5.98	5.99
5	4	0	22.56	22.31
5	4	1	9.19	9.01
5	4	2	3.73	3.38
5	4	3	3.94	3.99
5	4	4	10.63	10.42
5	4	5	9.82	9.53
5	4	6	17.61	17.51
5	4	7	13.45	13.38
5	4	8	12.86	12.77
5	4	9	5.42	5.52
5	4	10	4.60	4.37
5	4	11	16.09	16.25

H	K	L	FOBS	FCLC
5	4	12	12.20	12.58
5	4	13	4.08	3.96
5	4	14	3.24	3.04
5	4	15	1.11	0.82
5	4	16	2.96	2.96
5	5	0	31.49	31.21
5	5	1	10.88	10.62
5	5	2	8.09	7.63
5	5	3	6.20	6.15
5	5	4	8.18	7.58
5	5	5	5.27	5.08
5	5	6	9.11	9.29
5	5	7	14.58	14.93
5	5	8	8.12	8.20
5	5	9	5.86	6.01
5	5	10	6.97	6.77
5	5	11	16.71	17.19
5	5	12	6.37	6.41
5	5	13	4.77	4.65
5	5	14	8.16	8.42
5	5	15	3.02	3.22
5	6	0	19.09	19.22
5	6	1	8.67	8.67
5	6	2	3.92	3.90
5	6	3	1.10	0.94
5	6	4	10.44	10.39
5	6	5	13.92	13.63
5	6	6	6.97	6.98
5	6	7	6.98	6.79
5	6	8	10.46	10.48
5	6	9	4.33	4.29
5	6	10	8.40	8.38
5	6	11	2.20	2.06
5	6	12	7.72	7.70
5	6	13	3.12	2.98
5	7	0	12.52	12.31
5	7	1	9.14	9.04
5	7	2	10.59	10.68
5	7	3	2.67	2.18
5	7	4	11.98	11.65
5	7	5	6.73	6.95
5	7	6	2.43	2.30
5	7	7	10.44	10.24
5	7	8	10.16	10.06
5	7	9	4.19	4.35
5	7	10	5.98	6.26
5	7	11	10.94	10.80
5	8	0	20.14	20.66
5	8	1	4.90	4.96
5	8	2	6.91	6.91
5	8	3	3.38	3.34
5	8	4	13.16	13.16
5	8	5	4.38	4.25
5	8	6	1.73	1.44
5	8	7	3.45	3.31
5	8	8	6.37	6.21
5	8	9	3.47	3.56
5	9	0	10.45	10.14

H	K	L	FOBS	FCLC
5	9	1	4.75	4.68
5	9	2	6.08	6.02
5	9	3	1.76	1.77
5	9	4	2.52	2.05
6	0	0*	1.36	0.23
6	0	1	19.83	19.47
6	0	2	4.25	4.11
6	0	3	15.92	15.42
6	0	4	4.76	4.74
6	0	5	1.53	1.00
6	0	6	2.85	2.62
6	0	7	8.39	8.39
6	0	8	1.73	1.30
6	0	9*	1.16	1.43
6	0	10	3.06	2.95
6	1	0	1.66	0.31
6	1	1	7.06	7.78
6	1	2	5.94	5.80
6	1	3	7.55	7.07
6	1	4	6.51	6.32
6	1	5	9.41	9.14
6	1	6	1.61	1.28
6	1	7	6.43	6.26
6	1	8	10.35	10.19
6	1	9	3.37	3.39
6	1	10	9.31	9.19
6	2	0	1.92	1.83
6	2	1	6.46	6.32
6	2	2	5.68	5.47
6	2	3	11.04	10.74
6	2	4	7.33	7.09
6	2	5	4.64	4.34
6	2	6	4.07	3.60
6	2	7	8.59	8.12
6	2	8*	0.69	0.87
6	2	9	13.23	12.98
6	3	0	4.11	3.70
6	3	1	1.78	1.40
6	3	2	3.79	3.60
6	3	3	11.05	10.75
6	3	4	1.58	1.54
6	3	5	3.74	3.59
6	3	6	4.62	4.41
6	3	7	3.96	4.12
6	3	8	11.96	11.99
6	4	0	4.85	4.85
6	4	1	5.05	4.76
6	4	2	10.34	10.07
6	4	3	11.39	11.08
6	4	4	7.44	7.25
6	4	5	4.95	4.83
6	4	6	5.46	5.11
6	4	7	2.06	1.78
6	5	0	2.36	2.12
6	5	1	5.93	5.76
6	5	2	1.84	1.63
6	5	3	9.1[illegible]	9.00
6	5	4	8.1[illegible]	8.[illegible]

H	K	L	FO	FC
0	0	2	171	150
0	1	2	171	203
1	1	2	142	155
0	2	2	30	31
2	2	2	427	364
0	1	3	30	40
0	2	3	71	53
1	2	3	96	74
2	3	3	31	25
0	0	4	451	375
0	1	4	123	102
1	1	4	255	255
0	2	4	73	66
1	2	4	174	174
2	2	4	135	104
0	3	4	79	79
1	3	4	131	134
2	3	4	54	54
3	3	4	204	234
0	4	4	207	230
2	4	4	71	70
4	4	4	153	164
0	2	5	115	110
1	2	5	48	40
0	3	5	39	40
2	3	5	74	79
0	4	5	53	48
1	4	5	99	82
2	4	5	77	73
3	4	5	47	42
0	5	5	77	72
2	5	5	76	80
4	5	5	45	47
0	0	6	429	509
0	2	6	52	48
1	2	6	133	200
0	3	6	146	147
1	3	6	132	133
2	3	6	120	119
3	3	6	45	43
0	4	6	211	238
1	4	6	173	186
2	4	6	38	35
3	4	6	50	43
4	4	6	50	40
2	5	6	20	18
3	5	6	106	97
4	5	6	209	164

H	K	L	FO	FC
5	5	6	313	250
0	6	6	71	70
2	6	6	183	161
4	6	6	75	60
6	6	6	276	369
0	1	7	72	77
0	2	7	193	211
1	2	7	154	155
0	3	7	58	54
1	3	7	43	43
2	3	7	72	68
0	4	7	43	52
1	4	7	154	164
2	4	7	193	203
3	4	7	121	115
0	5	7	106	97
1	5	7	99	98
2	5	7	95	86
3	5	7	36	31
4	5	7	61	49
1	6	7	285	359
2	6	7	116	107
3	6	7	106	94
4	6	7	143	139
5	6	7	256	308
0	7	7	137	132
2	7	7	167	173
4	7	7	110	103
6	7	7	272	322
0	1	8	207	232
1	1	8	160	158
1	2	8	206	228
0	3	8	119	119
1	3	8	196	208
2	3	8	220	254
3	3	8	167	175
0	4	8	125	120
1	4	8	64	63
2	4	8	18	14
3	4	8	29	26
4	4	8	74	74
0	5	8	132	128
1	5	8	80	71
3	5	8	71	64
4	5	8	82	82
5	5	8	107	105
0	6	8	229	266
1	6	8	158	168

H	K	L	FO	FC
2	6	8	125	126
3	6	8	80	76
4	6	8	139	160
5	6	8	32	78
6	6	8	178	138
0	7	8	111	110
1	7	8	177	135
2	7	8	237	268
3	7	8	201	214
4	7	8	40	42
5	7	8	95	92
6	7	8	74	34
7	7	8	119	114
0	8	8	31	13
2	8	8	33	27
4	8	8	152	143
6	8	8	167	202
8	8	8	152	151
0	1	9	55	45
0	2	9	142	135
1	2	9	94	88
0	3	9	32	24
1	3	9	21	24
2	3	9	57	55
0	4	9	95	95
1	4	9	108	100
2	4	9	48	46
3	4	9	54	53
0	5	9	87	35
1	5	9	28	25
2	5	9	119	123
4	5	9	51	54
0	6	9	235	274
1	6	9	179	192
2	6	9	88	25
3	6	9	52	45
4	6	9	105	100
5	6	9	101	155
1	7	9	59	56
2	7	9	67	61
3	7	9	55	56
4	7	9	115	111
5	7	9	48	42
6	7	9	128	124
0	8	9	80	81
1	8	9	135	125
2	8	9	144	137
3	8	9	154	154

H	K	L	FO	FC
4	8	9	70	65
5	8	9	87	86
6	8	9	57	58
7	8	9	177	173
0	9	9	134	126
2	9	9	75	69
4	9	9	39	8
8	9	9	118	122
0	1	10	235	261
1	1	10	203	225
0	2	10	19	15
1	2	10	117	114
2	2	10	42	40
0	3	10	63	65
1	3	10	39	38
2	3	10	111	111
3	3	10	49	51
0	4	10	153	150
1	4	10	103	98
2	4	10	32	29
3	4	10	110	107
4	4	10	55	53
0	5	10	236	266
1	5	10	194	206
2	5	10	64	63
3	5	10	82	72
4	5	10	156	153
5	5	10	170	168
0	6	10	102	94
1	6	10	39	42
2	6	10	102	92
3	6	10	40	34
4	6	10	58	51
6	6	10	168	162
0	7	10	146	129
1	7	10	152	130
2	7	10	56	48
3	7	10	55	51
4	7	10	52	45
5	7	10	154	152
6	7	10	45	49
7	7	10	138	132
0	8	10	114	117
1	8	10	131	130
2	8	10	125	120
3	8	10	34	41
4	8	10	110	110
5	8	10	77	82

H	K	L	FO	FC
6	8	10	100	102
7	8	10	83	79
8	8	10	136	144
0	9	10	121	123
1	9	10	52	46
2	9	10	61	55
3	9	10	39	41
4	9	10	88	87
5	9	10	60	56
6	9	10	66	67
7	9	10	53	53
8	9	10	34	39
0	10	10	94	97
2	10	10	148	154
4	10	10	89	85
6	10	10	98	102
8	10	10	79	81
10	10	10	179	178
0	2	11	41	39
1	2	11	50	49
0	3	11	32	24
1	3	11	37	35
2	3	11	31	29
0	4	11	43	33
1	4	11	34	26
2	4	11	130	122
3	4	11	128	122
0	5	11	33	22
1	5	11	63	59
2	5	11	40	39
3	5	11	27	22
0	6	11	245	247
1	6	11	208	203
2	6	11	32	31
3	6	11	80	77
4	6	11	102	100
5	6	11	183	190
0	7	11	60	62
1	7	11	58	63
2	7	11	108	107
3	7	11	25	22
4	7	11	27	25
5	7	11	22	25
6	7	11	166	171
0	8	11	110	111
1	8	11	66	64
2	8	11	119	118
3	8	11	106	105

H	K	L	FO	FC
6	8	11	54	54
7	8	11	28	13
0	9	11	21	8
1	9	11	29	35
2	9	11	65	70
3	9	11	32	25
4	9	11	58	67
5	9	11	51	49
6	9	11	130	134
8	9	11	71	64
0	10	11	157	164
1	10	11	139	141
2	10	11	24	21
3	10	11	29	21
4	10	11	84	89
5	10	11	138	141
7	10	11	95	94
8	10	11	53	63
9	10	11	47	40
2	11	11	51	73
4	11	11	53	58
5	11	11	121	122
8	11	11	58	61
10	11	11	108	110
0		12	31	30
1		12	124	120
0		12	63	74
1		12	39	32
2		12	211	217
0		12	22	22
1	3	12	52	40
2	3	12	54	50
3	3	12	32	25
0	4	12	222	223
1	4	12	70	62
2	4	12	53	63
3	4	12	28	18
4	4	12	102	101
0	5	12	22	10
1	5	12	26	20
2	5	12	79	79
3	5	12	25	24
4	5	12	44	45
5	5	12	30	25
0	6	12	242	270
1	6	12	179	185
2	6	12	29	23
3	6	12	49	46

H	K	L	FO	FC
4	6	12	102	103
5	6	12	151	150
6	6	12	52	61
0	7	12	36	11
1	7	12	55	40
2	7	12	63	58
4	7	12	57	62
6	7	12	118	112
7	7	12	47	47
0	8	12	119	122
1	8	12	61	60
2	8	12	60	60
3	8	12	117	121
4	8	12	68	69
5	8	12	60	57
6	8	12	95	95
7	8	12	141	142
8	8	12	71	72
0	9	12	28	29
1	9	12	53	55
2	9	12	43	41
3	9	12	23	28
4	9	12	52	51
6	9	12	56	52
7	9	12	24	3
8	9	12	71	69
0	10	12	154	160
1	10	12	96	96
2	10	12	50	51
3	10	12	58	61
4	10	12	63	69
5	10	12	98	93
6	10	12	58	61
7	10	12	51	48
8	10	12	40	42
9	10	12	30	28
10	10	12	39	42
0	11	12	36	39
2	11	12	34	35
3	11	12	25	26
4	11	12	39	43
6	11	12	101	104
7	11	12	33	16
8	11	12	45	43
9	11	12	24	9
10	11	12	67	70
0	12	12	226	248
2	12	12	71	75

H	K	L	FO	FC
4	12	12	108	114
6	12	12	132	133
8	12	12	44	45
0	1	13	59	59
0	2	13	83	76
1	2	13	96	86
0	3	13	22	20
1	3	13	26	29
2	3	13	56	53
1	4	13	101	99
2	4	13	95	95
3	4	13	62	61
0	5	13	91	76
1	5	13	38	38
2	5	13	63	62
3	5	13	37	38
0	6	13	134	130
1	6	13	154	158
2	6	13	74	77
4	6	13	57	51
5	6	13	138	145
0	7	13	99	98
1	7	13	54	47
2	7	13	82	80
3	7	13	22	20
4	7	13	84	90
6	7	13	153	162
0	8	13	32	23
1	8	13	118	116
2	8	13	156	168
3	8	13	121	122
4	8	13	26	15
5	8	13	23	11
6	8	13	41	42
7	8	13	100	101
0	9	13	49	54
2	9	13	40	38
3	9	13	42	42
4	9	13	67	66
5	9	13	33	30
6	9	13	61	58
7	9	13	34	44
8	9	13	91	29
1	10	13	51	46
2	10	13	65	70
3	10	13	29	16
4	10	13	34	36
5	10	13	63	58

H	K	L	FO	FC
7	10	13	65	64
8	10	13	86	87
9	10	13	33	33
0	11	13	30	27
2	11	13	38	36
4	11	13	37	36
5	11	13	32	33
6	11	13	64	64
8	11	13	46	50
9	11	13	27	33
1	12	13	46	50
2	12	13	58	58
5	12	13	28	30
6	12	13	63	62
7	12	13	43	43
8	12	13	51	46
0	13	13	40	36
4	13	13	73	77
6	13	13	72	71
0	0	14	129	129
0	1	14	79	73
1	1	14	174	172
0	2	14	27	32
1	2	14	48	43
2	2	14	253	272
0	3	14	25	17
1	3	14	84	85
2	3	14	48	38
3	3	14	36	43
0	4	14	74	78
1	4	14	85	85
2	4	14	62	61
3	4	14	75	77
4	4	14	47	51
0	5	14	114	116
1	5	14	105	108
2	5	14	28	26
3	5	14	57	61
4	5	14	62	64
5	5	14	103	107
0	6	14	57	53
1	6	14	112	112
2	6	14	32	30
3	6	14	75	72
5	6	14	112	116
0	7	14	71	66
1	7	14	120	114
2	7	14	42	43

H	K	L	FO	FC
3	7	14	50	50
4	7	14	110	108
5	7	14	66	64
6	7	14	71	70
7	7	14	64	68
0	8	14	36	26
1	8	14	59	53
2	8	14	139	137
3	8	14	89	81
4	8	14	26	14
5	8	14	27	34
6	8	14	30	32
7	8	14	81	71
0	9	14	75	76
1	9	14	73	77
2	9	14	33	36
3	9	14	52	53
4	9	14	65	66
5	9	14	64	61
6	9	14	106	102
7	9	14	35	42
8	9	14	46	42
9	9	14	38	45
0	10	14	73	73
1	10	14	78	75
2	10	14	75	74
3	10	14	39	35
4	10	14	38	39
5	10	14	89	92
6	10	14	40	41
7	10	14	34	30
8	10	14	85	83
9	10	14	70	73
1	11	14	79	79
2	11	14	24	21
3	11	14	41	38
4	11	14	67	66
5	11	14	65	68
6	11	14	43	51
7	11	14	64	63
8	11	14	51	47
1	12	14	37	34
2	12	14	125	125
3	12	14	36	31
4	12	14	39	38
5	12	14	31	32
1	13	14	53	51
4	13	14	60	59

H	K	L	FO	FC
0	1	15	36	45
0	2	15	62	60
1	2	15	74	71
2	3	15	54	54
0	4	15	45	50
1	4	15	59	64
2	4	15	33	26
3	4	15	43	48
0	5	15	77	79
2	5	15	38	40
3	5	15	31	28
4	5	15	27	20
0	6	15	171	172
1	6	15	120	120
2	6	15	32	31
3	6	15	50	44
4	6	15	59	68
5	6	15	102	105
0	7	15	34	30
1	7	15	58	57
2	7	15	64	65
3	7	15	25	18
4	7	15	86	87
5	7	15	40	38
0	7	15	80	80
0	8	15	88	87
1	8	15	47	39
2	8	15	42	43
3	8	15	73	69
4	8	15	63	49
5	8	15	50	52
6	8	15	65	65
7	8	15	91	92
0	9	15	56	54
2	9	15	58	60
4	9	15	35	20
5	9	15	23	17
6	9	15	43	41
8	9	15	53	53
0	10	15	88	85
1	10	15	40	42
2	10	15	40	41
3	10	15	25	9
4	10	15	42	41
5	10	15	45	45
6	10	15	37	43
0	11	15	29	28
1	11	15	38	36
2	11	15	29	35
4	11	15	46	49
1	12	15	33	37
2	12	15	27	36
0	0	16	356	439
0	1	16	45	46
1	1	16	120	129
0	2	16	87	83
1	2	16	91	90
2	2	16	160	167
1	3	16	88	83
3	3	16	28	29
0	4	16	201	212
1	4	16	48	49
2	4	16	70	67
3	4	16	86	89
4	4	16	121	122
0	5	16	61	56
1	5	16	28	29
2	5	16	63	63
3	5	16	48	49
4	5	16	39	41
0	6	16	104	163
1	6	16	129	129
2	6	16	32	27
3	6	16	61	66
4	6	16	62	63
5	6	16	120	117
0	7	16	44	36
1	7	16	76	74
2	7	16	91	93
3	7	16	54	52
4	7	16	71	71
5	7	16	59	55
6	7	16	83	79
7	7	16	49	54
0	8	16	109	111
1	8	16	53	51
2	8	16	58	58
3	8	16	105	105
4	8	16	71	73
5	8	16	58	59
6	8	16	93	99
7	8	16	95	102
0	9	16	59	63
1	9	16	61	61
4	9	16	62	62
5	9	16	33	25
6	9	16	64	64
0	10	16	144	145
1	10	16	62	59
2	10	16	77	79
3	10	16	58	57
4	10	16	54	55
5	10	16	52	52
1	11	16	35	40
2	11	16	85	86
0	1	17	40	41
0	3	17	35	42
2	3	17	33	34
1	4	17	83	85
2	4	17	117	116
3	4	17	139	142
0	5	17	74	69
1	5	17	35	45
2	5	17	59	58
3	5	17	31	33
4	5	17	40	36
0	6	17	90	88
1	6	17	110	107
2	6	17	52	50
3	6	17	34	28
4	6	17	49	51
5	6	17	125	129
0	7	17	93	87
1	7	17	51	41
2	7	17	55	60
3	7	17	35	33
4	7	17	73	73
5	7	17	27	16
6	7	17	106	104
0	8	17	29	29
1	8	17	70	69
2	8	17	124	126
3	8	17	94	90
0	9	17	33	18
1	9	17	35	36
2	9	17	54	54
0	1	18	50	40
1	1	18	125	129
1	2	18	53	53
2	2	18	151	151
0	3	18	36	32
1	3	18	45	57
2	3	18	49	51
3	3	18	41	28
1	4	18	56	49
2	4	18	39	33
3	4	18	44	39
0	5	18	85	80
1	5	18	92	94
2	5	18	43	36
3	5	18	46	49
4	5	18	45	57
5	5	18	79	83
1	6	18	50	42
2	6	18	35	36
3	6	18	30	33
0	7	18	57	57
1	7	18	73	69
2	7	18	54	50
0	1	19	28	36
2	4	19	38	32

H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	2	12.14	11.38
0	0	4	124.12	127.71
0	0	6	6.54	5.76
0	0	8	35.30	34.73
0	0	10	61.45	60.83
0	0	12	4.17	3.20
0	0	14	22.21	21.75
0	0	16	7.07	7.95
0	1	1	13.91	14.65
0	1	2	5.66	5.60
0	1	3	3.98	3.75
0	1	4	58.55	59.05
0	1	5	31.36	30.40
0	1	6	39.69	38.82
0	1	7	2.94	1.49
0	1	8	1.50	2.26
0	1	9	40.94	40.79
0	1	10	6.50	5.77
0	1	11	11.24	11.22
0	1	12	12.95	13.54
0	1	13	11.15	11.06
0	1	14	24.25	24.69
0	1	15	11.11	11.43
0	1	16	6.08	6.47
0	2	2	5.15	5.51
0	2	4	4.22	5.42
0	2	5	5.80	6.93
0	2	6	2.81	2.17
0	2	7	33.84	33.83
0	2	8	11.73	11.48
0	2	9	30.47	30.86
0	2	10	46.02	46.84
0	2	11	8.73	8.73
0	2	12*	1.36	0.43
0	2	13	25.10	24.64
0	2	14	22.73	23.05
0	2	15*	1.14	1.35
0	2	16*	1.52	1.42
0	3	1	38.55	40.04
0	3	2	16.43	15.43
0	3	3	20.06	19.34
0	3	4	26.69	27.26
0	3	5	27.52	27.68
0	3	6	4.10	4.17
0	3	7	11.93	12.44
0	3	8	30.68	31.51
0	3	9	7.21	7.07
0	3	10	3.47	3.42
0	3	11	21.48	21.80
0	3	12	24.08	24.57
0	3	13	3.22	2.61
0	3	14	7.85	8.14
0	3	15	21.67	22.54
0	4	0	13.08	13.71
0	4	1	46.77	49.19
0	4	2	23.57	23.90
0	4	3	12.48	12.80
0	4	4	13.30	13.38
0	4	5	7.10	6.29
0	4	6	25.94	26.39
0	4	7	15.47	15.78
0	4	8	8.68	8.22
0	4	9	28.68	29.50
0	4	10	10.54	10.81
0	4	11	30.59	[illegible]
0	4	12	16.40	16.20
0	4	13	19.03	19.18
0	4	14*	1.21	1.29
0	4	15	6.96	6.90
0	5	1	23.27	23.25
0	5	2	58.50	61.80
0	5	3	1.58	1.45

H	K	L	FOBS	FCLC
0	5	4	5.67	6.21
0	5	5	18.43	18.53
0	5	6	22.16	22.80
0	5	7	11.81	12.13
0	5	8	24.72	25.61
0	5	9	8.45	7.58
0	5	10	3.89	4.10
0	5	11	3.81	4.27
0	5	12	22.63	22.90
0	5	13	11.98	12.28
0	6	0	13.92	13.33
0	6	1	9.02	8.61
0	6	2	3.89	3.42
0	6	4	2.16	2.09
0	6	5	2.03	0.51
0	6	6	2.23	2.07
0	6	7*	1.08	1.14
0	6	8	2.30	2.73
0	6	9	10.55	10.67
0	6	10	12.13	12.32
0	6	11	8.42	8.54
0	7	1	24.34	24.01
0	7	2	24.44	23.87
0	7	3	26.83	26.86
0	7	4	6.52	6.47
0	7	5	9.16	9.19
0	7	6	12.21	12.04
0	7	7	21.59	20.98
0	7	8	4.51	4.55
0	7	9	4.40	4.24
0	8	0	7.54	6.09
0	8	1	7.04	7.21
0	8	2*	1.06	1.74
0	8	3	2.71	1.81
0	8	4*	1.15	0.02
0	8	5	7.03	7.23
1	0	-16	8.88	8.14
1	0	-14	8.20	8.04
1	0	-12	18.34	19.38
1	0	-10	6.91	7.11
1	0	-8	13.84	12.56
1	0	-6	27.22	25.44
1	0	-4	33.90	32.82
1	0	-2	19.09	18.29
1	0	0	2.93	2.61
1	0	2	36.47	35.89
1	0	4	22.15	21.42
1	0	6	26.42	23.98
1	0	8	16.50	15.89
1	0	10*	1.22	2.35
1	0	12	22.99	23.58
1	0	14*	1.52	2.86
1	0	16	14.04	13.91
1	1	-17	4.67	4.71
1	1	-16	17.40	16.91
1	1	-15	3.12	2.70
1	1	-14	8.00	7.80
1	1	-13	9.90	9.77
1	1	-12	36.79	37.11
1	1	-11	9.55	9.64
1	1	10	11.35	10.98
1	1	-9	13.04	13.05
1	1	-8	45.28	45.04
1	1	-7	25.83	26.04
1	1	-6	36.75	36.77
1	1	-5	5.27	4.51
1	1	-4	44.27	44.92
1	1	-3	63.37	64.65
1	1	-2	89.40	95.02
1	1	-1	31.05	32.63
1	1	0	29.21	30.24
1	1	1	61.60	63.22

H	K	L	FOBS	FCLC
1	1	2	90.83	94.45
1	1	3	41.27	40.78
1	1	4	4.07	1.88
1	1	5	14.71	15.44
1	1	6	46.76	46.64
1	1	7	23.40	23.20
1	1	8	28.97	28.31
1	1	9	3.02	2.58
1	1	10	28.40	27.39
1	1	11	12.98	12.87
1	1	12	31.10	30.84
1	1	13*	1.36	1.43
1	1	14	9.43	9.15
1	1	15	4.51	3.99
1	1	16	14.20	14.26
1	2	-16	8.70	8.98
1	2	-15	5.54	5.85
1	2	14	2.28	2.05
1	2	-13	18.16	18.40
1	2	-12	23.13	23.92
1	2	-11	4.02	4.58
1	2	-10	21.18	21.49
1	2	-9	10.56	10.26
1	2	8	2.95	2.71
1	2	-6	24.06	23.53
1	2	-5	21.95	21.41
1	2	-4	1.95	2.21
1	2	-3	23.13	22.73
1	2	-2	45.60	46.33
1	2	-1*	1.10	1.72
1	2	0	47.25	48.87
1	2	1	14.08	13.67
1	2	2	38.51	38.57
1	2	3	24.52	24.54
1	2	4	10.90	11.34
1	2	5	10.11	9.96
1	2	6	24.41	24.87
1	2	7	4.55	4.55
1	2	8	10.21	10.14
1	2	9	12.25	12.23
1	2	10	24.27	24.92
1	2	11	10.29	10.11
1	2	12	18.47	19.37
1	2	13	21.26	22.21
1	2	14	3.93	4.37
1	2	15	3.46	3.46
1	2	16	9.88	10.17
1	3	-16	2.44	0.79
1	3	-15	12.47	12.64
1	3	-14	10.30	9.69
1	3	-13	16.09	16.23
1	3	-12	12.21	12.20
1	3	-11	29.80	30.50
1	3	-10	7.25	7.22
1	3	-9	4.97	5.00
1	3	-8	25.76	25.64
1	3	7	30.86	32.73
1	3	-6*	1.37	1.09
1	3	-5	9.57	9.87
1	3	-4	25.25	25.57
1	3	-3	36.36	38.79
1	3	-2	23.23	23.76
1	3	-1	21.07	22.03
1	3	0	2.40	2.09
1	3	1	40.75	43.62
1	3	2	30.06	30.35
1	3	3	14.01	14.97
1	3	4	19.24	19.13
1	3	5	25.07	25.88
1	3	6	11.40	11.01
1	3	7	24.40	24.73
1	3	8	24.98	25.55

H	K	L	FOBS	FCLC
1	3	9	10.08	8.53
1	3	10*	2.04	1.76
1	3	11	32.93	33.69
1	3	12	17.13	17.78
1	3	13*	1.04	1.03
1	3	14	5.95	5.41
1	3	15	17.18	17.64
1	4	-15*	2.07	0.40
1	4	-14	16.02	16.20
1	4	-13	9.78	10.03
1	4	-12*	2.16	2.11
1	4	-11	8.04	8.40
1	4	-10	26.23	25.09
1	4	-9*	1.31	0.10
1	4	-8	15.11	15.67
1	4	-7	5.11	5.29
1	4	-6	18.34	18.88
1	4	5	17.37	17.57
1	4	-4	23.64	24.71
1	4	-3	20.28	20.15
1	4	-2	17.20	17.86
1	4	-1	8.50	8.62
1	4	0	29.78	31.52
1	4	1	2.79	2.33
1	4	2*	1.10	1.01
1	4	3	28.01	28.32
1	4	4	23.23	23.92
1	4	5	7.26	8.07
1	4	6	11.31	11.71
1	4	7*	1.16	1.81
1	4	8	23.94	24.31
1	4	9	3.72	3.29
1	4	10	22.14	22.61
1	4	11	11.27	11.21
1	4	12	9.93	10.15
1	4	13	8.49	8.89
1	4	14	15.47	15.44
1	5	-13	9.86	10.12
1	5	-12	5.70	6.20
1	5	-11	11.37	11.52
1	5	-10	7.13	6.66
1	5	-9	12.33	12.31
1	5	-8	4.49	4.37
1	5	-7	17.98	18.83
1	5	-6	7.39	7.06
1	5	-5	7.08	6.65
1	5	-4	7.53	6.72
1	5	-3	26.35	26.87
1	5	-2	12.82	13.18
1	5	-1	14.89	14.83
1	5	0	6.21	6.05
1	5	1	23.15	23.29
1	5	2	10.60	10.67
1	5	3	22.50	22.69
1	5	4*	1.19	1.51
1	5	5	3.69	4.33
1	5	6	5.80	5.59
1	5	7	18.93	19.59
1	5	8*	2.01	1.60
1	5	9	7.15	7.67
1	5	10	10.53	10.12
1	5	11	15.67	15.98
1	5	12*	1.53	1.64
1	5	13	7.14	7.05
1	6	-11	15.40	15.48
1	6	-10	16.25	16.79
1	6	9	13.90	14.25
1	6	-8	8.50	7.31
1	6	-7	5.54	5.46
1	6	-6	21.00	22.21
1	6	-5	21.31	21.13
1	6	-4	[illegible]	26.78

H	K	L	FOBS	FCLC
1	6	-3	3.12	2.66
1	6	-2	13.63	13.71
1	6	-1	29.45	30.59
1	6	0	32.90	33.07
1	6	1	20.96	21.55
1	6	2	7.24	7.04
1	6	3	6.81	5.98
1	6	4	28.70	29.88
1	6	5	20.96	20.71
1	6	6	9.84	9.91
1	6	7*	1.33	1.08
1	6	8	14.31	14.20
1	6	9	19.73	19.92
1	6	10	11.82	11.73
1	6	11	10.37	10.08
1	7	-9	4.58	4.33
1	7	-8	2.80	1.26
1	7	-7*	1.91	2.26
1	7	-6	6.25	5.73
1	7	-5	2.42	2.02
1	7	-4	3.33	3.91
1	7	-3	2.67	2.56
1	7	-2	2.95	2.45
1	7	-1	3.00	3.20
1	7	0*	1.33	0.81
1	7	1	3.20	2.60
1	7	2*	2.00	0.83
1	7	3	6.33	4.83
1	7	4	7.36	6.56
1	7	5*	1.34	0.86
1	7	6	3.47	3.04
1	7	7	2.59	2.01
1	7	8	3.55	3.85
1	8	-4	3.31	4.30
1	8	-3	5.12	4.00
1	8	-2*	1.37	0.42
1	8	-1	22.00	21.87
1	8	0*	2.00	3.23
1	8	1	12.51	12.16
1	8	2	3.35	2.92
1	8	3	14.87	14.51
2	0	-16	20.05	20.16
2	0	-14	11.96	10.97
2	0	-12	21.10	20.19
2	0	-10	63.07	63.43
2	0	-8*	1.06	2.09
2	0	-6	90.82	89.91
2	0	-4	46.68	45.12
2	0	-2	62.28	61.59
2	0	0	54.70	54.40
2	0	2	70.87	69.42
2	0	4	74.65	74.91
2	0	6	25.12	24.22
2	0	8	58.64	58.08
2	0	10	30.96	31.50
2	0	12	3.68	2.35
2	0	14	21.22	21.12
2	1	-16*	1.41	2.33
2	1	15*	1.72	0.20
2	1	-14	19.08	19.73
2	1	-13	9.43	9.98
2	1	-12	8.82	9.00
2	1	-11	12.54	12.59
2	1	-10	39.38	40.01
2	1	-9	3.36	3.42
2	1	-8	16.26	15.65
2	1	-7	44.54	43.63
2	1	-6	21.31	21.21
2	1	-5	14.70	13.93
2	1	-4	12.82	11.86
2	1	-3	52.48	50.82
2	1	-2	25.29	24.78

H	K	L	FOBS	FCLC
2	1	-1	8.46	7.77
2	1	0	16.20	15.91
2	1	1	48.15	46.79
2	1	2	12.08	11.42
2	1	3	34.79	33.57
2	1	4	15.68	15.18
2	1	5	39.79	39.40
2	1	6	26.56	25.96
2	1	7	9.21	8.69
2	1	8	40.92	41.67
2	1	9	17.26	17.29
2	1	10	6.15	6.30
2	1	11	6.51	6.68
2	1	12	22.03	22.27
2	1	13	3.00	3.78
2	1	14	7.51	7.80
2	1	15*	1.43	0.09
2	2	16	9.52	9.24
2	2	15	14.57	14.65
2	2	-14	7.56	6.96
2	2	-13	5.31	5.88
2	2	-12*	1.25	0.68
2	2	-11	19.40	19.23
2	2	-10	34.97	35.21
2	2	-9	36.94	37.46
2	2	-8	32.02	32.89
2	2	-7	30.50	30.42
2	2	-6	35.63	35.66
2	2	-5	7.92	8.39
2	2	-4	8.22	8.28
2	2	-3	46.97	46.40
2	2	-2	35.93	35.61
2	2	-1	16.55	14.93
2	2	0	44.67	44.55
2	2	1	35.78	35.23
2	2	2	6.72	5.84
2	2	3	9.46	8.16
2	2	4	41.74	42.16
2	2	5	35.29	34.85
2	2	6	19.48	19.67
2	2	7	28.68	29.30
2	2	8	41.71	41.22
2	2	9	25.87	25.46
2	2	10	8.29	7.90
2	2	11*	1.32	1.69
2	2	12	6.12	6.19
2	2	13	13.77	13.39
2	2	14	11.48	10.92
2	3	-15	6.38	6.48
2	3	14	5.96	5.43
2	3	-13	8.29	8.86
2	3	-12	11.14	11.32
2	3	-11	22.06	22.19
2	3	-10	7.20	7.62
2	3	-9	7.53	7.41
2	3	-8	17.48	17.42
2	3	-7	35.45	34.83
2	3	-6	29.30	29.94
2	3	-5	12.61	13.06
2	3	-4	27.59	27.48
2	3	-3	9.42	8.45
2	3	-2	46.75	45.59
2	3	-1	6.60	6.67
2	3	0	30.12	30.24
2	3	1	9.52	10.16
2	3	2	38.46	38.50
2	3	3	14.64	15.10
2	3	4	17.21	17.72
2	3	5	33.14	32.80
2	3	6	26.54	27.21
2	3	7	2.07	1.43
2	3	8*	1.23	0.44

H	K	L	FOBS	FCLC
2	3	9	29.13	29.20
2	3	10	12.76	12.79
2	3	11*	1.72	2.77
2	3	12	7.32	7.29
2	3	13	8.85	9.22
2	3	14*	1.30	0.44
2	4	-14	5.51	5.77
2	4	-13	4.32	4.12
2	4	-12	10.07	9.86
2	4	-11	9.49	9.72
2	4	-10*	1.32	0.48
2	4	-9	41.37	42.96
2	4	-8	3.83	3.40
2	4	-7	12.68	12.75
2	4	-6*	1.65	2.73
2	4	-5	43.11	43.66
2	4	4	17.53	17.20
2	4	3	21.12	21.40
2	4	-2	18.17	18.27
2	4	-1	47.94	49.66
2	4	0	31.87	31.50
2	4	1	37.75	38.61
2	4	2	10.33	10.15
2	4	3	33.41	34.55
2	4	4	7.48	7.04
2	4	5	28.13	28.49
2	4	6	7.24	5.31
2	4	7	36.71	37.49
2	4	8	3.34	3.64
2	4	9	18.91	19.29
2	4	10	11.63	11.62
2	4	11*	1.38	1.95
2	4	12	8.33	8.28
2	4	13	5.85	4.93
2	5	-13	7.67	7.31
2	5	-12	14.54	14.52
2	5	-11	3.11	2.03
2	5	-10*	1.33	0.79
2	5	-9*	1.74	0.88
2	5	-8	36.81	36.92
2	5	-7	6.18	6.48
2	5	-6	5.92	5.71
2	5	-5	12.03	12.11
2	5	-4	37.45	38.29
2	5	-3	25.33	24.95
2	5	2	14.62	14.66
2	5	-1	6.07	6.27
2	5	0	9.01	8.71
2	5	1	24.18	24.39
2	5	2	36.11	37.00
2	5	3	3.59	3.93
2	5	4	7.90	8.33
2	5	5	7.85	8.27
2	5	6	35.70	36.53
2	5	7	4.45	4.10
2	5	8	8.61	9.00
2	5	9*	1.36	0.13
2	5	10	13.44	13.40
2	5	11	7.17	7.29
2	6	-11	5.58	5.64
2	6	10	7.37	7.45
2	6	-9	10.69	10.53
2	6	-8	18.13	17.82
2	6	-7*	1.48	1.27
2	6	-6	14.79	14.39
2	6	-5	5.44	5.27
2	6	4	7.70	6.66
2	6	3	2.44	2.49
2	6	2	11.43	11.20
2	6	1	12.26	11.89
2	6	0	12.33	12.70
2	6	1	8.59	8.37

H	K	L	FOBS	FCLC
2	6	2*	1.77	1.82
2	6	3	5.59	5.29
2	6	4	18.37	17.81
2	6	5*	2.00	1.30
2	6	6	14.82	13.26
2	6	7	8.13	8.11
2	6	8	14.25	14.11
2	6	9	7.87	7.79
2	7	-8	14.77	14.68
2	7	-7	16.67	16.09
2	7	-6*	1.41	1.28
2	7	-5	11.89	11.66
2	7	4	9.91	9.53
2	7	-3	20.39	20.15
2	7	-2*	1.62	1.93
2	7	-1*	2.06	2.12
2	7	0*	1.40	1.16
2	7	1	16.22	16.13
2	7	2	8.68	8.24
2	7	3	16.34	16.39
2	7	4	3.07	1.76
2	7	5	10.82	10.28
2	7	6	14.09	14.00
3	0	-16	3.41	2.26
3	0	-14	3.88	4.48
3	0	12	22.31	21.76
3	0	-10	2.20	0.24
3	0	-8	7.79	7.09
3	0	-6	35.53	35.10
3	0	-4	11.70	11.64
3	0	-2*	0.97	0.66
3	0	0	3.62	3.54
3	0	2	26.80	26.00
3	0	4	35.84	34.61
3	0	6	24.92	24.63
3	0	8	9.25	9.72
3	0	10	29.92	29.41
3	0	12*	1.38	0.21
3	1	15*	1.62	2.60
3	1	-14	10.78	18.48
3	1	-13	12.33	12.22
3	1	-12	26.76	26.37
3	1	-11	2.61	2.61
3	1	-10	6.99	6.05
3	1	-9	23.78	22.93
3	1	-8	49.44	48.54
3	1	-7	8.97	6.82
3	1	-6	9.65	8.44
3	1	-5	31.06	30.72
3	1	-4	49.51	48.36
3	1	-3	8.11	9.26
3	1	-2	12.05	12.32
3	1	-1	2.94	2.79
3	1	0	11.19	11.10
3	1	1	13.64	13.41
3	1	2	52.86	51.33
3	1	3	29.12	28.60
3	1	4	8.09	8.60
3	1	5	13.70	13.56
3	1	6	49.46	49.30
3	1	7	19.37	18.85
3	1	8	[illegible]	1.64
3	1	9	4.31	[illegible]
3	1	10	[illegible]	[illegible]
3	1	11	[illegible]	[illegible]
3	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	14	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	13	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
3	2-10	9.21	8.79	
3	2	9	19.79	19.21
3	2	8	6.11	5.25
3	2	7	11.09	11.16
3	2	6	9.18	9.09
3	2	5	25.99	25.43
3	2	4	9.70	9.33
3	2	3	2.67	1.03
3	2	-2	41.59	40.67
3	2	1	7.54	6.64
3	2	0	37.94	37.61
3	2	1	4.10	4.24
3	2	2	6.98	6.65
3	2	3	38.12	4.38
3	2	5	3.29	3.16
3	2	6	10.60	10.44
3	2	7	24.92	24.13
3	2	8	12.09	11.85
3	2	9	14.48	15.10
3	2	10	21.06	21.24
3	2	11	13.06	12.70
3	2	12	4.41	4.56
3	2	13	3.84	3.74
3	3	14	8.65	8.14
3	3	-13	17.38	17.08
3	3	-12	3.42	3.45
3	3	11	20.42	20.75
3	3	-10	4.62	3.53
3	3	-9	17.77	17.15
3	3	-8	17.84	17.61
3	3	-7	28.49	28.92
3	3	-6	5.96	6.29
3	3	-5	23.11	22.51
3	3	-4	31.11	31.09
3	3	-3	20.13	19.69
3	3	-2	21.61	21.52
3	3	-1*	1.15	1.47
3	3	0	23.67	23.15
3	3	1	24.94	24.52
3	3	2	27.77	27.42
3	3	3	15.56	14.35
3	3	4	8.15	8.62
3	3	5	39.00	39.28
3	3	6	18.01	18.13
3	3	7	8.65	7.97
3	3	8	3.71	3.16
3	3	9	21.82	21.93
3	3	10	2.93	2.51
3	3	11	12.94	12.52
3	3	12	7.11	7.84
3	4	-13	6.44	6.11
3	4	-12	8.64	8.81
3	4	-11	3.45	2.18
3	4	10	23.75	22.24
3	4	-9*	1.65	1.67
3	4	-8	3.73	2.66
3	4	7	16.12	16.21
3	4	-6	25.40	25.48
3	4	5	3.83	3.22
3	4	4	9.34	8.95
3	4	-3	2.58	3.06
3	4	-2	24.86	24.44
3	4	-1	16.38	16.46
3	4	0	23.25	22.88
3	4	1	2.68	2.82
3	4	2	17.09	17.42
3	4	3	10.31	9.55
3	4	4	24.46	24.84
3	4	5	10.80	10.88
3	4	6	11.95	12.22
3	4	7	4.22	4.65
3	4	8	20.16	19.38
3	4	9	7.50	7.69
3	4	10	4.32	3.85
3	4	11	6.70	6.73
3	5	-12	6.56	6.17
3	5	11	6.27	6.33
3	5	-10	7.34	6.80
3	5	-9	11.10	10.90
3	5	-8	10.89	10.16
3	5	-7	17.79	17.89
3	5	-6	3.68	2.56
3	5	-5	16.13	15.97
3	5	-4	10.69	10.74
3	5	-3	25.21	25.72
3	5	-2	4.19	4.38
3	5	-1*	1.25	0.79
3	5	0	6.40	6.06
3	5	1	25.30	25.85
3	5	2	11.58	11.74
3	5	3	11.69	11.28
3	5	4	10.75	10.85
3	5	5	20.70	21.17
3	5	6	8.03	7.74
3	5	7	8.09	7.88
3	5	8	11.71	11.96
3	5	9	5.97	6.29
3	6	-9	5.16	5.20
3	6	-8	6.36	6.79
3	6	-7	12.14	11.79
3	6	-6	25.78	24.23
3	6	-5	11.43	11.73
3	6	-4*	1.92	0.41
3	6	3	9.42	9.25
3	6	-2	14.20	13.67
3	6	-1	26.45	26.25
3	6	0	13.89	13.51
3	6	1	7.87	7.23
3	6	2	5.90	5.80
3	6	3	13.82	13.41
3	6	4	25.56	25.27
3	6	5	9.78	9.24
3	6	6*	1.41	0.14
3	6	7	6.45	6.23
3	7	-5*	1.45	2.33
3	7	-4*	1.44	2.17
3	7	-3*	2.07	0.28
3	7	-2*	1.38	0.46
3	7	-1*	1.38	1.82
3	7	0*	1.38	0.81
3	7	1*	1.42	1.63
3	7	2*	1.94	0.92
3	7	3	5.55	4.81
3	8	-12	9.58	9.76
3	8	-11	29.13	28.36
4	0	-10	27.35	27.22
4	0	-8	2.32	0.42
4	0	-6	47.37	47.92
4	0	-4	14.55	15.38
4	0	-2	87.98	88.96
4	0	0	37.39	37.45
4	0	2	42.36	42.63
4	0	4	24.91	25.01
4	0	6	13.47	14.01
4	0	8	36.25	36.52
4	0	10	8.29	8.24
4	0	14*	1.42	1.58
4	1	-13	8.26	8.02
4	1	-12*	1.48	0.81
4	1	11	10.83	11.16
4	1	-10*	1.32	0.68
4	1	-9	6.96	7.09
4	1	-8	11.68	11.44
4	1	-7	5.17	4.34
4	1	6	12.51	12.80
4	1	-5	5.77	5.60
4	1	-4	7.24	6.78
4	1	-3	8.84	8.41
4	1	-2	5.51	5.81
4	1	-1	7.13	7.20
4	1	0	2.93	3.82
4	1	1	7.66	7.00
4	1	2	20.58	20.77
4	1	3	3.37	3.17
4	1	4*	1.92	0.40
4	1	5*	1.20	1.10
4	1	6	12.10	11.12
4	1	7	9.62	9.51
4	1	8	6.31	5.85
4	1	9*	1.37	0.56
4	1	10	3.98	3.71
4	1	11	5.25	5.22
4	2	-13*	1.45	0.06
4	2	-12	19.99	20.11
4	2	-11	17.38	17.57
4	2	-10	15.39	15.85
4	2	-9	14.45	15.34
4	2	-8*	1.35	0.46
4	2	-7	5.25	5.23
4	2	-6	14.56	14.92
4	2	-5	32.67	32.52
4	2	-4*	1.31	2.81
4	2	-3	21.49	21.31
4	2	-2	31.46	30.80
4	2	-1	44.51	44.81
4	2	0	12.19	12.54
4	2	1	17.52	17.77
4	2	2	10.11	11.22
4	2	3	20.88	20.99
4	2	4	9.34	9.18
4	2	5	7.81	7.94
4	2	6	7.49	7.43
4	2	7	20.73	21.08
4	2	8	23.51	23.37
4	2	9	11.52	10.87
4	2	10	7.81	6.99
4	2	11	13.44	13.85
4	3	-12	4.77	5.56
4	3	-11*	1.40	1.83
4	3	-10	14.73	14.49
4	3	-9*	1.40	0.57
4	3	-8	8.04	8.89
4	3	-7	7.42	7.98
4	3	-6	10.03	9.78
4	3	-5	6.24	5.98
4	3	-4	8.23	7.82
4	3	-3	10.15	10.38
4	3	-2*	1.35	3.38
4	3	-1	13.03	13.29
4	3	0	4.28	4.97
4	3	1*	1.38	2.43
4	3	2	11.23	10.74
4	3	3	14.48	14.74
4	3	4	2.58	0.78
4	3	5	2.34	1.87
4	3	6	14.17	14.16
4	3	7*	1.41	2.92
4	3	8	7.25	6.88
4	3	9	11.81	11.62
4	3	10	11.66	11.13
4	4	11	19.86	20.88
4	4	10*	1.46	0.91
4	4	-9*	1.44	2.29
4	4	-8	10.43	10.33
4	4	-7	10.89	11.19
4	4	-6*	1.45	1.32
4	4	-5	15.35	15.55
4	4	-4	9.38	9.10
4	4	-3	20.60	19.87
4	4	-2	2.55	1.78
4	4	-1	30.02	31.47
4	4	0	7.57	7.68
4	4	1*	1.97	2.61
4	4	2	9.79	9.96
4	4	3	13.45	13.55
4	4	4	11.27	11.08
4	4	5	6.82	6.17
4	4	6	9.88	9.47
4	4	7	13.27	13.79
4	4	8	4.70	3.63
4	5	-9	7.84	7.59
4	5	-8	17.05	17.24
4	5	-7	4.66	5.06
4	5	-6*	1.38	0.68
4	5	-5	4.97	4.41
4	5	-4	29.84	29.53
4	5	-3	4.75	4.18
4	5	-2	10.94	10.82
4	5	-1	5.52	5.74
4	5	0	28.80	29.03
4	5	1*	1.38	0.33
4	5	2	15.25	15.34
4	5	3	7.47	6.82
4	5	4	11.82	11.14
4	5	5	3.68	2.97
4	5	6	18.45	17.83
4	6	-6*	1.91	1.48
4	6	-5	2.84	1.28
4	6	-4*	2.29	1.55
4	6	-3	4.42	4.45
4	6	-2	0.35	0.42
4	6	-1	4.36	5.07
4	6	0*	1.40	0.31
4	6	1	3.83	3.86
4	6	2	4.33	4.27
4	6	3*	2.14	1.54
5	0	-10	10.14	10.93
5	0	-8	3.16	3.58
5	0	-6*	1.32	0.36
5	0	-4	5.81	5.85
5	0	-2	2.22	0.53
5	0	0	16.14	16.88
5	0	2	2.34	1.97
5	0	4*	1.34	0.57
5	0	6	9.11	10.15
5	0	8*	2.39	3.59
5	1	-11*	1.43	0.78
5	1	-10	14.38	14.52
5	1	-9	8.10	8.16
5	1	-8	19.84	19.17
5	1	-7	10.38	10.78
5	1	-6*	1.59	1.68
5	1	-5	17.41	17.31
5	1	-4	43.50	45.01
5	1	-3	23.01	23.65
5	1	-2*	1.35	1.83
5	1	-1	20.35	20.78
5	1	0	38.72	40.29
5	1	1	16.53	17.26
5	1	2	3.85	3.32
5	1	3	8.19	8.43
5	1	4	16.98	17.32
5	1	5	9.56	9.67
5	1	6	19.82	19.78
5	1	7*	1.44	1.75
5	1	8	6.24	6.59
5	2	-11	5.60	5.27
5	2	-10	2.62	4.52
5	2	-9	5.46	6.11
5	2	-8	12.51	12.80
5	2	-7	3.60	1.97
5	2	-6	2.64	2.70
5	2	-5	6.23	6.17
5	2	-4	10.32	10.66
5	2	-3	4.24	4.00
5	2	-2	7.05	6.47
5	2	-1	2.78	3.03
5	2	0	18.13	17.98
5	2	1	9.95	10.24
5	2	2*	1.34	0.29
5	2	3*	2.11	1.57
5	2	4	15.08	15.20
5	2	5	5.44	5.33
5	2	6*	1.39	0.86
5	2	7	6.32	6.15
5	3	-9	10.69	10.81
5	3	-8	2.44	2.81
5	3	-7	9.65	10.27
5	3	-6	9.75	9.35
5	3	-5	15.05	15.10
5	3	-4	7.72	7.63
5	3	-3	20.72	21.16
5	3	-2	2.05	2.10
5	3	-1	20.72	21.23
5	3	0	4.32	4.57
5	3	1	11.11	11.13
5	3	2	11.46	11.60
5	3	3	9.43	10.00
5	3	4*	1.42	2.11
5	3	5	12.58	12.34
5	3	6	14.81	15.18
5	4	-7*	1.48	1.61
5	4	-6	12.17	12.18
5	4	-5	14.13	14.58
5	4	-4	3.77	3.27
5	4	-3	7.32	7.59
5	4	-2	16.56	16.35
5	4	-1	4.22	4.65
5	4	0	4.23	3.50
5	4	1	16.52	16.76
5	4	2	9.99	10.29
5	4	3*	2.28	1.42
5	4	4	10.51	10.10
6	0	-6	13.22	14.10
6	0	-4	15.49	15.10
6	0	-2	26.93	28.52
6	0	0	8.09	7.75
6	0	2	20.83	21.14
6	1	-6*	1.48	1.13
6	1	-5	8.42	8.30
6	1	-4	4.40	4.79
6	1	-3	3.24	2.55
6	1	-2*	1.87	2.73
6	1	-1	6.52	6.36
6	1	0*	1.42	1.11
6	1	1	7.50	7.30
6	1	2	5.95	5.93
6	2	-4	7.37	7.09
6	2	-3	10.67	11.00
6	2	-2	15.96	16.33
6	2	-1	8.20	8.47
6	2	0	4.63	3.38

SF_4

H	K	L	FOBS	FCAL
1	1	1	[illegible]	71.08
1	0	3	55.68	55.69
1	2	0	13.70	13.77
2	2	2	2.24	2.36
3	1	1	9.37	9.45
3	3	1	[illegible]	4.70
3	3	[illegible]	3.51	3.36
4	[illegible]	2	[illegible]	3.83
4	2	[illegible]	6.14	6.03
4	3	2	4.40	4.40
4	4	0	1.75	3.25
4	1	2	1.54	1.74
4	4	4	[illegible]	0.53
5	1	1	3.34	3.93
5	3	3	0.15	0.37
5	5	1	0.45	0.30
6	0	0	1.30	1.33
6	2	[illegible]	0.11	1.08
6	2	2	[illegible]	0.34
6	4	2	0.31	0.28
7	1	1	0.72	[illegible]

SiF_4

H	K	L	FOBS	FCAL
2	[illegible]	0	4.[illegible]	[illegible]
2	1	1	23.5[illegible]	24.[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	20.[illegible]	[illegible]
2	2	2	22.02	22.14
3	1	[illegible]	[illegible].55	[illegible].44
3	2	1	11.30	19.23
3	3	[illegible]	[illegible]	33.11
3	3	[illegible]	[illegible]	3.11
4	0	0	1.5[illegible]	1.06
4	1	1	13.14	13.36
4	2	0	15.53	15.44
4	2	2	11.17	11.35
4	3	1	11.63	11.[illegible]
4	3	3	1.31	1.64
4	4	0	[illegible].35	3.04
4	4	2	6.4[illegible]	6.14
4	4	4	5.1[illegible]	4.6[illegible]
5	1	0	11.05	11.15
5	2	1	9.79	9.56
5	3	0	3.59	3.51
5	3	2	6.54	6.13
5	4	1	5.45	5.4[illegible]
5	4	3	5.63	5.72
5	5	0	3.44	3.73
5	5	2	4.55	4.77
5	5	4	3.31	3.03
6	0	0	12.84	12.35
6	1	1	7.55	7.66
6	2	0	2.73	2.78
6	2	2	5.76	5.56
6	3	1	2.13	2.11
6	3	3	7.15	7.15
6	4	0	1.64	1.45
6	4	2	4.56	4.64
6	4	4	[illegible]	3.10
6	5	1	3.61	3.53
6	5	3	1.55	1.73
6	6	0	4.0[illegible]	4.06
6	6	2	1.42	1.41
7	1	0	5.14	5.25
7	2	1	3.42	3.56
7	3	0	1.11	1.19
7	3	2	4.05	3.99
7	4	1	3.71	3.63
7	4	3	3.33	3.91
7	5	0	3.07	3.47
7	5	2	1.91	1.95
8	0	0	2.11	2.08
8	1	1	2.73	2.75
8	2	0	2.30	2.43
8	2	2	2.62	2.69
8	3	1	2.32	2.47

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, gilt mein herzlicher Dank für seine großzügige wissenschaftliche und persönliche Förderung, für seine Anregungen und für seine stete Anteilnahme am Fortgang dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danke ich ebenso für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung und unermüdliche Diskussionsbereitschaft.

Allen übrigen, die durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

Lebenslauf

am 07.07.1951	geboren in Mönchengladbach Eltern: Ingenieur August Korte Ehefrau Ruth geb. Rabe
1958 - 1962	Matthias-Claudius-Volksschule
1962 - 1970	Städt. Math. Naturw. Gymnasium Abschluß mit Reifezeugnis
1970 - 1972	Wehrdienst
1972 - 1979	Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf
November 1975	Diplom-Vorprüfung
September 1979	Diplomprüfung Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie unter der Leitung von Prof. Dr. D. Mootz, Thema: "Über Addukte von Antimon(III)-Halogeniden"
seit 1979	Anfertigung der vorliegenden Arbeit und Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen